

UNIVERSITE DE NANCY  
FACULTE DES SCIENCES

# THÈSES

*présentées à*

LA FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

---

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

*par*

Marcel VAN DE VOORDE

Ingénieur chimiste  
Ingénieur physicien

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTION DES RADIATIONS IONISANTES  
SUR LES RESINES EPOXYDES

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

SOUTENUES LE 28 JUIN 1969 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

---

MM. J. LEVISALLES  
G. BAUMANN

*Président  
Rapporteur*

P. CUER  
A. CORDAILLAT

*Examineurs*

---



UNIVERSITE DE NANCY  
FACULTE DES SCIENCES

# THÈSES

*présentées à*

LA FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

*par*

Marcel VAN DE VOORDE

Ingénieur chimiste  
Ingénieur physicien

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTION DES RADIATIONS IONISANTES  
SUR LES RESINES EPOXYDES

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

SOUTENUES LE 28 JUIN 1969 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. LEVISALLES  
G. BAUMANN

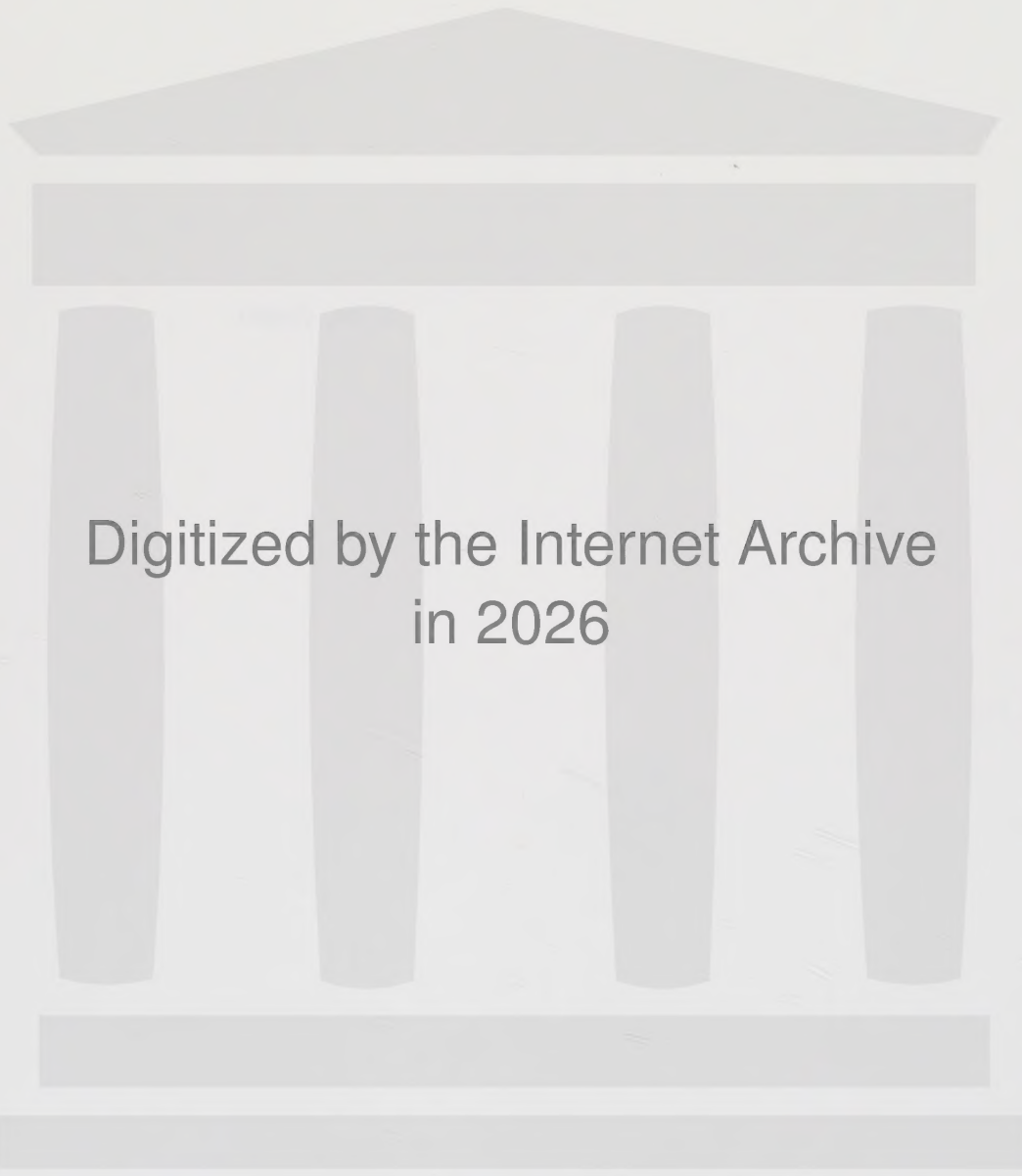
*Président  
Rapporteur*

P. CUER  
A. CORDAILLAT

*Examineurs*







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551914\\_0016](https://archive.org/details/IA41551914_0016)

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHBORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, DE MALLEMAN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART, PIERRET, Mlle MATHIEU.

Professeurs

|              |                                 |            |                                    |
|--------------|---------------------------------|------------|------------------------------------|
| MM. ROUBAULT | Géologie                        | GAYET      | Physiologie                        |
| VEILLET      | Biologie animale                | HADNI      | Physique                           |
| BARRIOL      | Chimie théorique                | BASTICK    | Chimie                             |
| BIZETTE      | Physique                        | DUCHAUFOR  | Pédologie                          |
| GUILLIEN     | Electronique                    | GARNIER    | Agronomie                          |
| LEGRAS       | Mécanique rationnelle           | NEEL       | Chimie organique<br>industrielle   |
| BOLFA        | Minéralogie                     | BERNARD    | Géologie appliquée                 |
| NICLAUSE     | Chimie                          | CHAMPIER   | Physique                           |
| FAIVRE       | Physique appliquée              | GAY        | Chimie biologique                  |
| AUBRY        | Chimie minérale                 | STEPHAN    | Zoologie                           |
| COPPENS      | Radiogéologie                   | CONDE      | Zoologie                           |
| DUVAL        | Chimie                          | WERNER     | Botanique                          |
| FRUHLING     | Physique                        | EYMARD     | Calcul différentiel<br>et intégral |
| HILLY        | Géologie                        | LEVISALLES | Chimie organique                   |
| LE GOFF      | Génie chimique                  | FELDEN     | Physique                           |
| SUHNER       | Physique expérimentale          | GOSSE      | Mécanique physique                 |
| CHAPON       | Chimie biologique               | DAVOINE    | Physique (ENSMIN)                  |
| HEROLD       | Chimie minérale<br>industrielle | HORN       | Physique (1er Cycle)               |
| SCHWARTZ B.  | Exploitation minière            | ROCCI      | Géologie                           |
| MALAPRADE    | Chimie                          | Mme LUMER  | Mathématiques                      |
| MANGENOT     | Botanique                       | DELPUECH   | Chimie physique                    |



## Maîtres de Conférences

|      |            |                                           |
|------|------------|-------------------------------------------|
| Mme  | BASTICK    | Chimie P.C. EPINAL                        |
| MM.  | GUDEFIN    | Physique                                  |
|      | VOILLAUME  | Psychophysiologie                         |
|      | FRENTZ     | Biologie animale                          |
|      | MARI       | Chimie (ISIN)                             |
|      | AUROULE    | Géologie                                  |
|      | DEVIOT     | Physique du Solide                        |
|      | FLECHON    | Physique P.C.                             |
| Mlle | HUET       | Mathématiques C.B.G.                      |
|      | VIGNES     | Métallurgie                               |
|      | BALESDENT  | Thermodynamique, Chimie appliquée (ENSIC) |
|      | BLAZY      | Minéralogie appliquée (ENSG)              |
|      | JANOT      | Physique P.C. EPINAL                      |
|      | JACQUIN    | Pédologie et Chimie agricoles             |
|      | MAINARD    | Physique M.P.                             |
|      | CACHAN     | Entomologie appliquée (ENSA)              |
|      | MARTIN     | Chimie P.C.                               |
|      | PAULMIER   | Mécanique expérimentale                   |
|      | PEOTAS     | Minéralogie                               |
|      | JOZEKOWICZ | Physico-chimie                            |
|      | JORAIN     | Géologie C.B.G.                           |
|      | RIVAIL     | Chimie appliquée (CUCES)                  |
|      | VILLERMAUX | Génie chimique                            |
|      | METCHE     | Biochimie appliquée (brasserie)           |
|      | PAIR       | Mathématiques appliquées                  |
|      | BAUMANN    | Physique (1er Cycle)                      |
|      | DURAND     | Physique                                  |
|      | GRANGE     | Physique (ISIN)                           |
|      | DEPAIX     | Probabilités et Statistiques              |
|      | RAVEREZ    | Chimie (ENSIC)                            |
|      | ROQUES     | Chimie minérale                           |
|      | WEISSINGER | Physique                                  |
|      | GERL       | Physique                                  |
|      | HUSSON     | Physique (ENSEM)                          |
|      | AMARIGLIO  | Chimie biologique                         |



TABLE DES MATIERES

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION                                                                                                              | 1  |
| 1. SOURCES D'IRRADIATION ET DOSIMETRIE                                                                                    | 3  |
| 1.1. Unités de dosimétrie                                                                                                 | 3  |
| 1.2. Description des sources d'irradiation                                                                                | 4  |
| 1.2.1. Irradiations effectuées dans le réflecteur de graphite du réacteur nucléaire Astra, Vienne, Autriche               | 4  |
| 1.2.2. Irradiations effectuées dans le modérateur à eau légère du réacteur nucléaire Astra, Vienne, Autriche              | 7  |
| 1.2.3. Irradiations effectuées dans les éléments combustibles du C.E.N.G., Grenoble, France                               | 7  |
| 1.2.4. Irradiations effectuées avec la source de cobalt du C.E.N., Mol, Belgique                                          | 7  |
| 1.3. Techniques de dosimétrie                                                                                             | 7  |
| 1.3.1. Mesures du taux d'irradiation dans des résines époxydes irradiées dans le réflecteur de graphite du réacteur Astra | 7  |
| 1.3.2. Mesure du taux d'irradiation par rayons $\gamma$ dans le modérateur à eau légère du réacteur Astra                 | 16 |
| 1.3.3. Mesure du flux de neutrons dans les deux positions d'irradiations "CERN" du réacteur Astra                         | 17 |
| 2. PREPARATION DES RESINES EPOXYDES DURCIES                                                                               | 25 |
| 2.1. Introduction                                                                                                         | 25 |
| 2.2. Produits de base étudiés                                                                                             | 25 |
| 2.3. Préparation des échantillons                                                                                         | 29 |
| 3. ACTION DES RADIATIONS NUCLEAIRES SUR LES RESINES EPOXYDES                                                              | 39 |
| 3.1. Etat actuel des connaissances sur les effets de l'irradiation des résines époxydes                                   | 39 |
| 3.2. Action des radiations nucléaires sur les matériaux organiques                                                        | 39 |
| 3.3. Action des radiations nucléaires sur les résines époxydes                                                            | 41 |
| 4. PROPRIETES DES RESINES EPOXYDES AFFECTEES PAR LES RAYONNEMENTS                                                         | 53 |
| 4.1. Propriétés mécaniques                                                                                                | 53 |
| 4.1.1. Interprétation des résultats                                                                                       | 53 |
| 4.1.2. Mesures                                                                                                            | 58 |
| 4.2. Caractéristiques optiques                                                                                            | 60 |
| 4.3. Caractéristiques électriques                                                                                         | 60 |
| 4.3.1. Modifications transitoires                                                                                         | 61 |
| 4.3.2. Modifications permanentes                                                                                          | 63 |
| 4.3.3. Mesures                                                                                                            | 66 |
| 5. FACTEURS QUI INFLUENCENT LES EFFETS D'IRRADIATION                                                                      | 69 |
| 5.1 Structure moléculaire et force de liaison                                                                             | 69 |
| 5.2. Composition chimique                                                                                                 | 73 |
| 5.2.1. Résines                                                                                                            | 75 |
| 5.2.2. Durcisseurs                                                                                                        | 75 |
| 5.2.3. Charges                                                                                                            | 75 |
| 5.2.4. Produits auxiliaires                                                                                               | 80 |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3. Conditions d'irradiation                                       | 80 |
| 5.3.1. <i>Atmosphère</i>                                            | 80 |
| 5.3.2. <i>Température</i>                                           | 80 |
| 5.3.3. <i>Influence de la nature et de la vitesse d'irradiation</i> | 80 |
| 6. CONCLUSIONS                                                      | 84 |
| REMERCIEMENTS                                                       | 89 |
| REFERENCES                                                          | 90 |

## INTRODUCTION

Comme certains polymères jouent un rôle de premier plan dans la technologie, il est nécessaire que les ingénieurs, qui ont la responsabilité de choisir les matériaux organiques en fonction de leur destination, comprennent les problèmes qui se posent lorsque ces substances sont exposées au rayonnement nucléaire.

La résistance limitée des polymères aux radiations par comparaison avec celle des matériaux métalliques et des céramiques <sup>(1)</sup>, oblige d'en limiter l'utilisation aux cas où des exigences particulières concernant la souplesse, l'isolation, les propriétés magnétiques, etc., excluent l'emploi d'autres matériaux. Les polymères peuvent néanmoins être mis en oeuvre à condition de les remplacer périodiquement avant que leurs propriétés n'aient été altérées au point où ils ne peuvent plus remplir leur fonction. Pour savoir quand il faut remplacer l'élément exposé, il est donc important de connaître sa résistance au rayonnement en fonction des conditions et de la durée de l'irradiation.

Depuis le premier travail de Burr et Garrison en 1948 <sup>(2)</sup> concernant l'action des radiations sur les matériaux organiques beaucoup de polymères classiques ont été soumis à l'irradiation nucléaire <sup>(3)</sup>. La plupart de ces matériaux se détériorent déjà à une dose assez faible et par conséquent ne peuvent pas être employés avec succès dans la technologie nucléaire.

Jusqu'à présent, on a accordé peu d'attention au comportement des résines époxydes sous irradiation, malgré les propriétés mécaniques, physiques et électriques remarquables de ces matériaux, la simplicité de leur préparation et les nombreuses variétés disponibles.

Le but de cette étude est de connaître la résistance à l'irradiation des résines époxydes classiques et expérimentales. Elle vise à prédire la résistance à l'irradiation de diverses compositions de résines époxydes ainsi qu'à développer des résines ayant une radio-résistance qui s'approche de celle de certaines céramiques.

Le premier chapitre de ce mémoire décrit les sources d'irradiation et les techniques de dosimétrie employées.

Le chapitre suivant donne tout d'abord les structures d'un certain nombre de résines époxydes et de durcisseurs. Il indique ensuite la préparation de ces résines et étudie leurs propriétés physiques.

Le chapitre III expose l'action du rayonnement nucléaire sur les résines époxydes. Il suggère divers mécanismes de dégradation pour les résines irradiées.

Dans le chapitre IV, on examine les propriétés physiques des résines époxydes affectées par le rayonnement.

Enfin, dans le chapitre V, on étudie l'influence des conditions d'irradiation sur les résines époxydes, et les relations entre les structures chimiques de ces résines et leurs propriétés physiques ont été déduites.

## 1. SOURCES D'IRRADIATION ET DOSIMETRIE

### 1.1. Unités de dosimétrie

La plupart des chapitres qui suivent traitent essentiellement des variations dans les propriétés des résines époxydes par suite de la radiolyse. Ces variations sont causées par l'ionisation et la formation de radicaux libres (chap. III). Pour un type de rayonnement donné, les propriétés physiques varient essentiellement en fonction de l'énergie absorbée. La dose absorbée constitue donc le paramètre le plus important et le plus utile.

Dans la présente étude, la dose absorbée est exprimée par les unités suivantes :

- le rad, représentant l'absorption de 100 ergs par gramme de matière, selon la définition de la commission internationale des unités radiologiques <sup>(4)</sup>;
- l'électron-volt par gramme (eV/g).

Le rad est communément utilisé par les chercheurs qui étudient les effets des rayonnements. Les radio-chimistes préfèrent en général l'eV/g, leurs résultats étant habituellement donnés sous forme de valeurs G. La valeur G d'un rayonnement indique le nombre de molécules transformées pour une énergie de 100 eV absorbée par le système.

Le tableau 1.1 donne la liste des principales relations servant à convertir les données de base en rad.

TABLEAU 1.1  
Equivalences de différentes unités d'énergie <sup>(5)</sup>

$$\begin{aligned} 1 \text{ rad} &= 100 \text{ ergs absorbés par gramme de matière ;} \\ &= 10^{-5} \text{ watt} \times \text{sec/g} ; \\ &= 2,78 \times 10^{-9} \text{ watt h/g} \\ &= 10^{-6} \text{ megarad} \\ &= 1,08 \text{ roentgen (rayons } \gamma \text{ de 1 MeV, la résine époxyde - C}_{18}\text{O}_3\text{H}_{20} \\ &\sim 4 \times 10^8 \text{ neutrons/cm}^2 \text{ (1 MeV- résine époxyde)} \\ &\sim 5 \times 10^{-6} \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot \text{sec (électrons de 1 MeV, résine époxyde).} \end{aligned}$$

Transformons des unités théoriques en unités plus pratiques :

$$1 \text{ Mrad} = 6,24 \times 10^{19} \text{ eV/g}$$

Donc, 1 Mrad peut transformer  $(G/100) \times 6,24 \times 10^{19} = G \times 6,24 \times 10^{17}$  molécules.

## 1.2. Description des sources d'irradiation

Les irradiations ont été faites au moyen des sources suivantes : un réacteur nucléaire, des éléments combustibles usés, et un isotope radioactif.

La plupart des irradiations ont été effectuées en Autriche, dans le réacteur de recherche "Astra" <sup>(6)</sup>. Il consiste essentiellement en un grand réservoir de béton rempli d'eau, au fond duquel est immergé un coeur actif. Le réacteur Astra produit environ 5 MW, sous forme de chaleur dissipée dans l'eau. Les éléments combustibles renferment plus de 90% de  $^{235}\text{U}$  dans un alliage d'aluminium, qui se présente sous la forme de 18 plaques disposées parallèlement dans un volume mesurant approximativement  $(60 \times 60 \times 625) \text{ mm}^3$ . L'eau de la piscine sert à la fois de modérateur et de bouclier, l'épaisseur minimale étant pour le bouclier de 8 m. La figure 1.1 donne la disposition des différents éléments (combustibles, contrôles, etc.) dans le coeur du réacteur, et la figure 1.2 indique les deux positions disponibles pour le CERN dans ce réacteur.

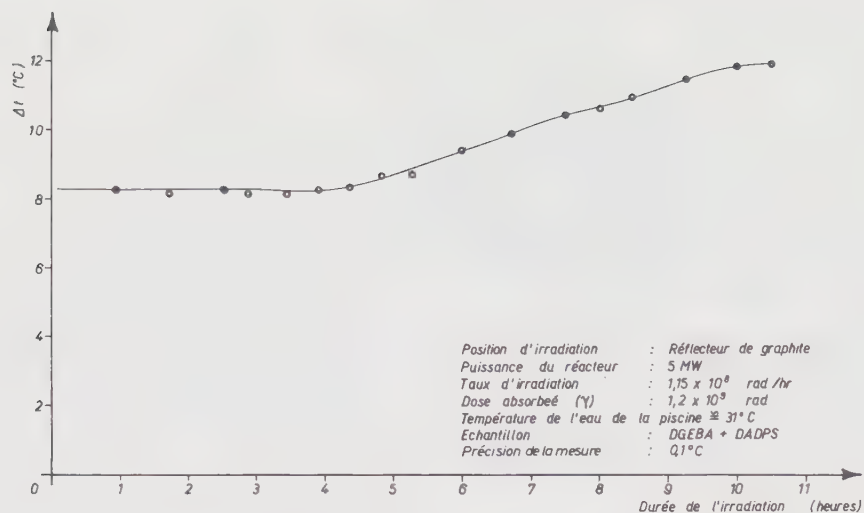
### 1.2.1. Les irradiations effectuées dans le réflecteur de graphite <sup>(6)</sup>

Le récipient est fabriqué en aluminium pur, et revêtu à l'intérieur d'une couche de cadmium de 1 mm d'épaisseur. Les dimensions du récipient sont données par la figure 1.3. Ce récipient permet d'irradier, en même temps, 42 éprouvettes de  $(90 \times 20 \times 6) \text{ mm}^3$ . Ces échantillons, entraînés par le mouvement de la broche centrale, tournent avec une vitesse de 60 tours/mn à l'intérieur du récipient qui reste fixe, ce qui permet d'obtenir des irradiations uniformes. Le taux d'irradiation est mesuré avec un calorimètre isothermique, et est de l'ordre de  $1 \cdot 10^8 \text{ rad/h}$  (par.1.3.1). L'énergie des rayons  $\gamma$  est de l'ordre de 1 MeV <sup>(7-9)</sup>, tandis que l'énergie des neutrons varie entre  $1 \times 10^{-6}$  et 8 MeV.

Afin d'éviter toutes les détériorations dues à la chaleur pendant l'irradiation, les échantillons ont été refroidis par l'eau du réservoir. Le débit de l'eau ionisée, ayant un pH = 7, est de 200 l/s, ce qui correspond à une vitesse de 2 m/s. La température dans l'échantillon est mesurée pendant l'irradiation au moyen d'un élément thermo-électrique. Le dispositif de mesure est donné sur la fig. 1.4, et le résultat d'une expérience sur la fig. 1.5. <sup>(10)</sup> Une intensité de  $10^8 \text{ rad/h}$  produit de la chaleur dans l'échantillon à un taux de 0,3 W/g. Généralement, on peut constater que la température maximum dans l'échantillon a été de 44°C et qu'elle reste constante jusqu'au moment où les modifications des propriétés mécaniques dues à l'irradiation se produisent. Etant donné que les dimensions de l'échantillon restent constantes, l'augmentation de la température aux doses élevées est seulement explicable par une diminution de la conductibilité thermique.

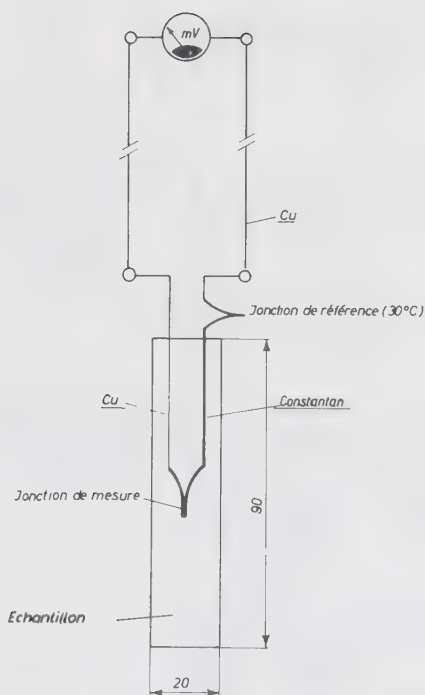
La radioactivité induite dans les éprouvettes a été réduite au minimum au moyen d'un blindage au cadmium autour du container. Malgré cette protection, des valeurs de l'ordre de 200 mrem/h au contact ont souvent été mesurées.





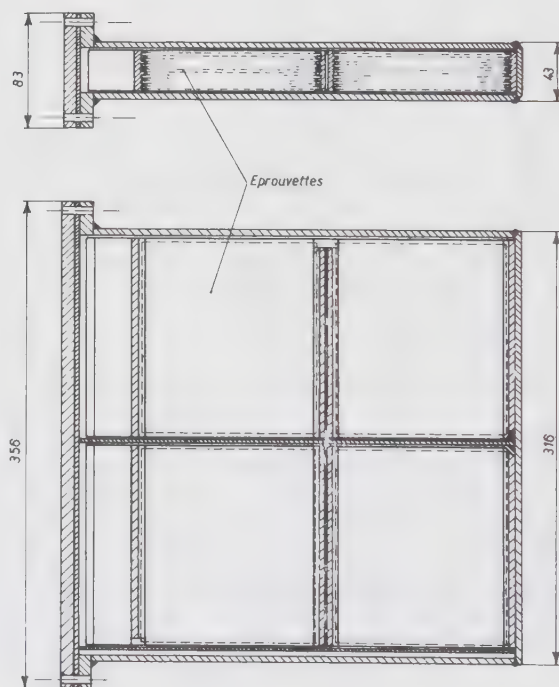
MESURE DE LA TEMPERATURE DANS UNE EPROUVETTE PENDANT L'IRRADIATION

Fig. 1.5



DISPOSITIF DE MESURE DE LA TEMPERATURE DANS L'ECHANTILLON

Fig. 1.4



CONTAINER POUR LE MODERATEUR A EAU LEGERE

Fig. 1.6

### 1.2.2. Irradiations effectuées dans le modérateur à eau légère <sup>(6)</sup>

Le container qui se trouve dans de l'eau déminéralisée, à environ 30 cm du coeur du réacteur (fig. 1.2), est en aluminium pur et mesure 356 × 320 × 83 mm (fig. 1.6).

Une chambre d'ionisation est utilisée pour mesurer le taux d'irradiation, qui est de l'ordre de  $10^7$  rad/h = 0.03 W/g (par. 1.3.2). Etant donné que l'intensité n'est pas très élevée, il n'est pas nécessaire de prévoir des systèmes de refroidissement. Les irradiations peuvent être faites dans l'air ou dans l'eau de la piscine. Cette source produit des rayons  $\gamma$  dont l'énergie moyenne est de l'ordre de 1 MeV <sup>(7-9)</sup> et un flux de neutrons thermiques de  $5 \times 10^{10}$  n/cm<sup>2</sup> sec.

### 1.2.3. Irradiations effectuées dans les éléments combustibles du C.E.N.G. (Centre d'études nucléaires de Grenoble (11))

Les éprouvettes de (90 × 6 × 2) mm<sup>3</sup> ont été irradiées dans les éléments combustibles usés du C.E.N.G. Ces irradiations ont été faites, soit dans le bassin de stockage des éléments de SILOETTE <sup>\*)</sup> soit à proximité d'éléments fraîchement sortis du coeur de SILOE <sup>\*)</sup>. Dans le premier cas, les échantillons ont été irradiés à l'air à une température de 20°C et sous une intensité moyenne de  $2 \cdot 10^5$  rad/h. Le spectre d'énergie était pratiquement constant, l'énergie moyenne étant voisine de 0,8 MeV <sup>(12)</sup>. Dans le deuxième cas, les irradiations se faisaient dans l'eau, à 27°C et une intensité moyenne de  $2 \cdot 10^6$  rad/h. Dans ce cas, le spectre d'énergie est complexe et évolue avec le temps, mais toujours entre 0,3 et 1,7 MeV <sup>(12)</sup>. Dans les deux cas, l'intensité de flux est mesurée au moyen d'une chambre d'ionisation du type "Victoreen".

### 1.2.4. Irradiations effectuées avec la source de cobalt du C.E.N. (Centre d'études de l'énergie nucléaire, Mol).

Une source de cobalt d'une activité de 8 000 curies a été employée pour étudier l'évolution des changements de certaines propriétés physiques en fonction du temps, immédiatement après l'irradiation. Cette source a été choisie pour éviter la radioactivité induite élevée dans les éprouvettes irradiées dans les réacteurs. L'énergie des gammas du <sup>60</sup>Co est de 1,33 MeV et 1,17 MeV. Un dosimètre chimique (Fricke) a été employé pour mesurer la dose absorbée <sup>(13)</sup>.

## 1.3. Technique de dosimétrie

### 1.3.1. Mesure du taux d'irradiation dans des résines époxydes irradiées dans le réflecteur de graphite (position 11) du réacteur Astra au moyen d'un calorimètre isothermique <sup>(14)</sup>.

#### 1.3.1.1. Calorimètre isothermique

Le corps du calorimètre qui se trouve dans un réservoir hermétique est en bon contact avec un petit cylindre d'un matériau (Al) à bonne conductibilité thermique.

---

\*) Réacteurs à eau légère

L'énergie absorbée par l'échantillon se manifeste sous forme de chaleur qui se transmet à l'eau de refroidissement, à travers le petit cylindre et l'enveloppe du calorimètre (Fig. 1.7). En équilibre thermique, la quantité de chaleur absorbée par l'échantillon par unité de temps est égale à celle transmise à l'eau.

$$Q = \lambda \cdot (\Delta T / \Delta x) \cdot F \quad [1.1]$$

$$\Delta T = T_1 - T_2 = K \cdot Q \quad [1.2]$$

où

$Q$  = puissance calorifique (watt);

$T_1$  et  $T_2$  = températures aux points de mesure 1 et 2 ( $^{\circ}\text{C}$ );

$\lambda$  = conductivité thermique du matériau [ $\text{cal}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}/\text{cm})$ ];

$F$  = section du cylindre ( $\text{cm}^2$ );

$\Delta x$  = distance entre les deux points de mesure (cm);

$K = (\Delta x / \lambda \cdot F) = \text{constante du matériau } (^{\circ}\text{C}/\text{watt})$ .

La différence de température est mesurée par des thermocouples Chromel (89% Ni, 10% Cr, 1% Fe)-Alumel (94% Ni, 2% Al, 1% Si, 3% Mn), comme le montre la fig. 1.8.

Par la mesure des différences de températures entre les points 1 et 2 du petit cylindre d'Al du calorimètre on peut alors calculer le taux d'irradiation dans l'échantillon à condition de connaître le facteur  $k$  et la masse de l'échantillon:  $T_1 - T_2 = K \cdot m (Q/m) = k \cdot D$  [1.5] où

$D = (Q/m) = \text{taux d'irradiation en rad/h}$ . Notons que

1 watt/gramme correspond à  $3,6 \times 10^8$  rad/h;

$m$  = masse du corps du calorimètre en grammes;

$k = K \cdot m = ^{\circ}\text{C}/(\text{rad/h})$ .

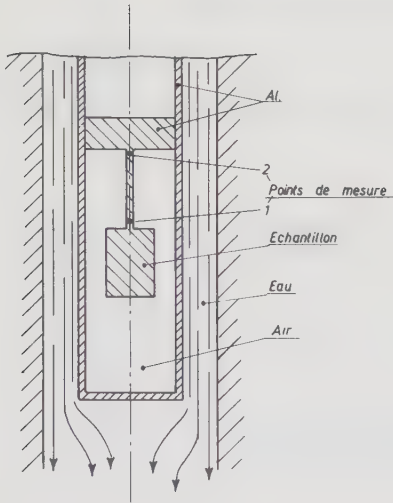
Le facteur  $k$  est déterminé de la manière suivante (fig. 1.9). Un échantillon en Al, stéatite, etc. est chauffé dans l'enveloppe du calorimètre par une résistance électrique et la différence de température entre les points 1 et 2 est mesurée en fonction de la puissance électrique (fig. 1.10).

On peut déduire :

$$k_{Al} = 30,3 \frac{^{\circ}\text{C}}{10^8 \text{ rad/h}} \quad [1.4]$$

et

$$\Delta T \text{ } 1^{\circ} \text{ C} \approx 3,3 \cdot 10^6 \text{ rad/h} \quad [1.5]$$



PRINCEPE DU CALORIMETRE ISOTHERMIQUE  
Fig. 1.7

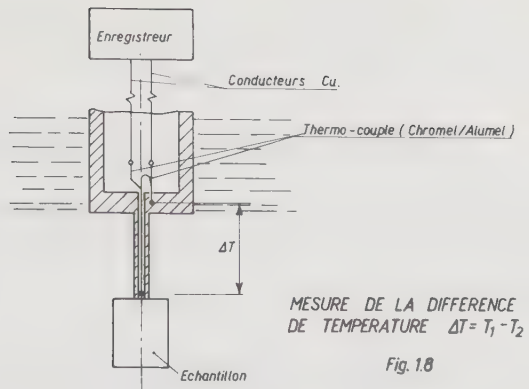


Fig. 1.8

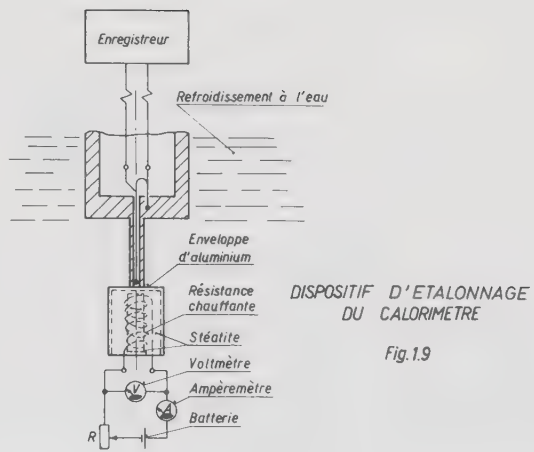
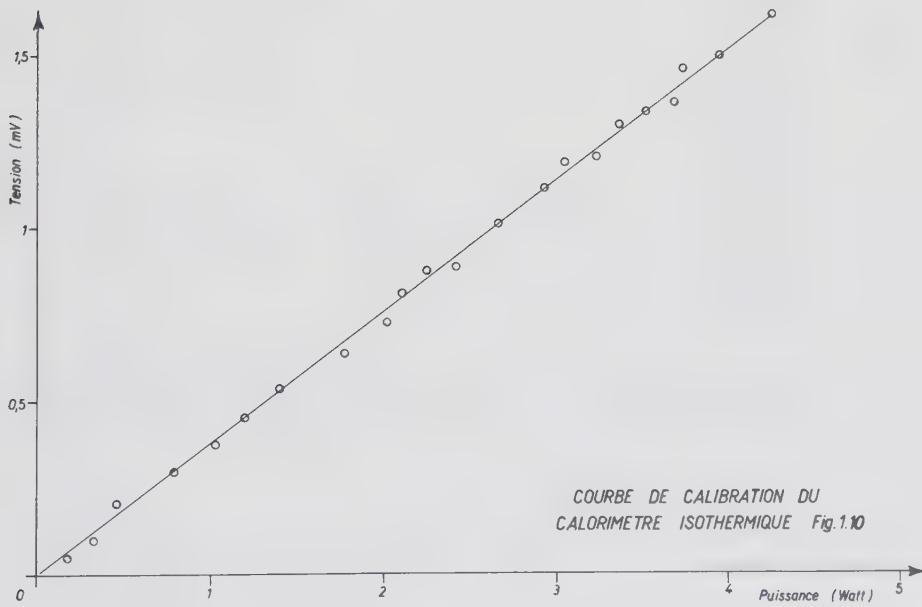


Fig. 1.9



COURBE DE CALIBRATION DU  
CALORIMETRE ISOTHERMIQUE Fig. 1.10

La conception technique du calorimètre est donnée dans la figure 1.11. Ce calorimètre est constitué d'un cylindre d'aluminium destiné à s'échauffer sous l'action du rayonnement  $\gamma$  et  $\beta$ , suspendu dans une enveloppe d'aluminium.

#### 1.3.1.2. Détermination du taux d'irradiation le long du container

Une distribution typique du taux d'irradiation dans le canal d'irradiation a été mesurée avec le calorimètre en utilisant l'aluminium comme échantillon. Les relevés sont indiqués à la figure 1.12.

Le taux d'irradiation dans la position 11 du réacteur ne dépend pas seulement de sa puissance mais aussi de la configuration du coeur, de l'appauvrissement des éléments combustibles, et de la position des barres de contrôle. Il s'avère nécessaire de contrôler régulièrement la distribution des doses dans le réacteur pendant la durée des essais.

Il faut noter qu'en plus de l'irradiation  $\gamma$ , l'échantillon (Al) subit aussi l'énergie apportée par les neutrons thermiques et rapides présents dans ce champ nucléaire. L'estimation de cet apport est donné ci-après.

##### 1.3.1.2.1. Apport énergétique des neutrons thermiques

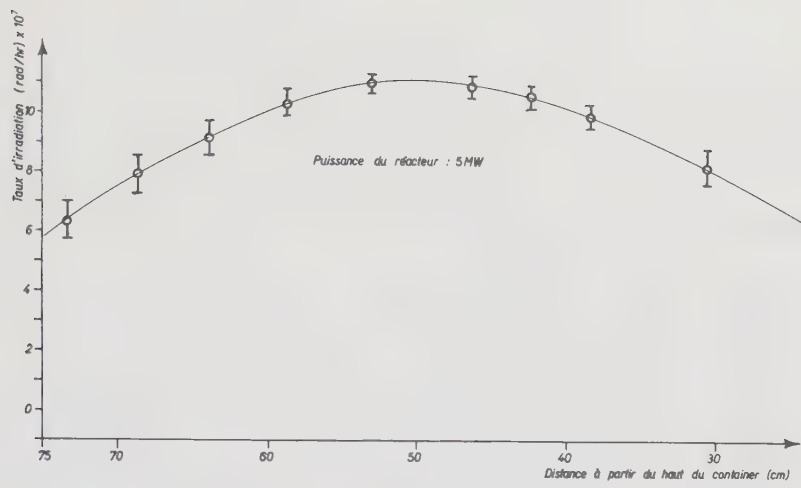
La réaction des neutrons thermiques avec l'aluminium produit l'isotope instable  $^{28}\text{Al}$  d'une demi-vie de 2,3 min. La transmutation de cet isotope en un isotope stable  $^{28}\text{Si}$  se produit avec un rayonnement  $\beta$  d'une énergie maximum de 2,87 MeV et un rayonnement  $\gamma$  de 1,78 MeV. (15)

En première approximation, on admet que seul le rayonnement  $\beta$  contribue à l'énergie thermique transmise à l'aluminium, et par conséquent l'apport énergétique du rayonnement  $\gamma$  peut être considéré comme négligeable. Cela s'explique par le fait que le libre parcours moyen des  $\gamma$  est grand par rapport aux dimensions de l'échantillon (16 - 18).

La contribution des particules  $\beta$  est évaluée comme suit: l'échantillon cylindrique est divisé en deux cylindres concentriques dont la distance, de la surface extérieure du cylindre intérieur à la surface extérieure de l'échantillon, est égale au libre parcours moyen des électrons d'une énergie de  $1/3 E^{\text{max}}$  (19).

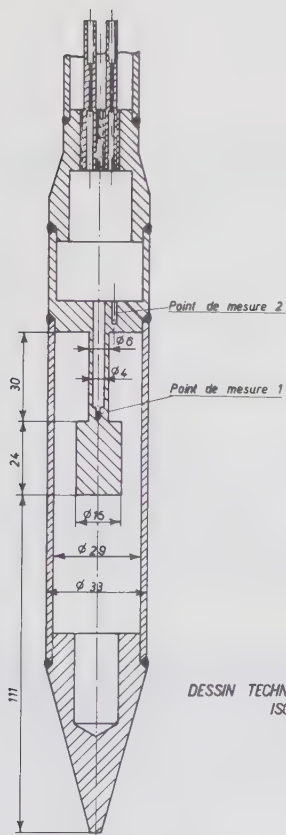
Cela veut dire que les  $\beta$  provenant de la zone intérieure sont absorbés intégralement dans l'échantillon, tandis que ceux qui viennent de la zone extérieure du corps de l'échantillon sont absorbés pour la moitié environ.

D'où la formule suivante :



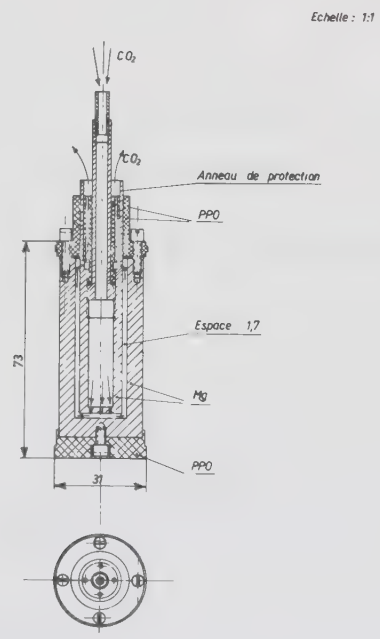
DISTRIBUTION DU TAUX D'IRRADIATION AU LONG DU CONTAINER

Fig. 1.12



DESSIN TECHNIQUE DU CALORIMETRE ISOTHERMIQUE

Fig. 1.11



CHAMBRE D'IONISATION

Fig. 1.13

$$D_{th} = \frac{5,76 \times 10^{-5}}{G} \int_{V-R} \frac{\Sigma_a \cdot \Phi_{th} \cdot E_{max}}{3} dV + \frac{1}{2} \int_R \frac{\Sigma_a \cdot \Phi_{th} \cdot E_{max}}{3} dV \quad [1.6]$$

où

$D_{th}$  = taux d'irradiation en rad/h dû aux neutrons thermiques;

$5,76 \times 10^{-5}$  = facteur de conversion d'énergie

$= 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ erg/MeV} \times 3,6 \cdot 10^3 \text{ sec/h} \times 10^{-2} \text{ rad.g/erg};$

$G$  = poids du corps d'aluminium;

$V$  = volume du corps d'aluminium;

$V - R$  = volume de la zone intérieure;

$R$  = volume de la zone extérieure;

$\sigma_a$  = section efficace microscopique thermique pour la réaction  $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$  ( $= 0,21 \text{ barn}$ )<sup>(20)</sup>

$\Sigma_a = N \cdot \sigma_a$  avec  $N$  = nombre des atomes d'Al/cm<sup>3</sup>  $= (Na \cdot d)/A$

où

$Na$  = nombre d'Avogadro  $= 6,025 \times 10^{23}$  ;

$d$  = densité d'Al  $= 2,7 \text{ g/cm}^3$ ;

$A$  = poids atomique d'Al  $= 27$  ;

$\Phi_{th}$  = flux de neutrons thermiques dans l'échantillon en (n/cm<sup>2</sup> · sec);

$E_{max}$  = énergie maximum des particules  $\beta$  ( $= 2,87 \text{ MeV}$ );

$R$  = parcours des électrons dans l'aluminium correspondant à une énergie de  $E_{max}/3 = 0,4 \text{ g/cm}^2$  ou  $1,5 \text{ mm.}$ <sup>(16)</sup>

Cette formule se traduit comme suit :

$$D_{th} = \frac{5,76 \times 10^{-5} \cdot E_{max} \cdot \Phi_{th} \cdot \Sigma_a}{3 \cdot G} [2,37 + \frac{1}{2} \times 1,86] \quad [1.7]$$

$$= 1,98 \times 10^{-7} \cdot \Phi_{th} \cdot \quad [1.8]$$

Pour une puissance de réacteur de 5 MW, le flux de neutrons thermiques maximum au centre du chenal d'irradiation est de  $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec.}$

Autrement dit, pour un taux d'irradiation de  $1,1 \cdot 10^8 \text{ rad/h}$  mesuré pour une puissance de 5 MW, l'apport énergétique des neutrons thermiques est de 0,9 % ( $D_{th} = 1,98 \times 10^{-7} \times 5 \times 10^{12} = 0,99 \times 10^6 \text{ rad}$ ).

#### 1.3.1.2.2. Apport énergétique des neutrons rapides

L'énergie moyenne perdue par un neutron d'énergie  $E_0$  lors d'une collision élastique avec un noyau d'aluminium est de

$$\text{où} \quad \frac{1 - \alpha}{2} \cdot E_0 \quad [1.9]$$

$$\alpha = \left( \frac{M - 1}{M + 1} \right)^2 \quad [1.10]$$

M = poids atomique du noyau bombardé.

On calcule donc pour  $D_n$  (taux d'irradiation en rad/h dû aux neutrons rapides):

$$D_n = \frac{5,76 \times 10^{-5}}{G} \int_V \Sigma_S \cdot \Phi(E > 0,1 \text{ MeV}) \cdot \frac{1 - \alpha}{2} \cdot E \cdot dV \quad [1.11]$$

où

$\sigma_S$  = section efficace élastique microscopique = 3 barn<sup>(21)</sup>

$\Sigma_S = N \cdot \sigma_S = 0,19 \text{ cm}^{-1}$

$\bar{E}$  = énergie moyenne des neutrons au dessus de 0.1 Mev = 1,61 MeV;

$$\bar{E} = \frac{\int_{0,1}^{\infty} \Phi(E) \cdot E \cdot dE}{\int_{0,1}^{\infty} \Phi(E) \cdot dE} \quad [1.12]$$

$$\Phi_E = 3,1 \times 10^{12} \cdot e^{-0,66 \cdot E}; \quad (\text{par. 1.3.3.2}) \quad [1.13]$$

$\Phi_E$  = spectre du flux de neutrons rapides dans le chenal d'irradiation.

D'où

$$D_n = \frac{5,76 \times 10^{-5}}{G} \Sigma_S \cdot V \cdot \Phi(E > 0,1 \text{ MeV}) \left( \frac{1 - \alpha}{2} \right) \cdot E \quad [1.14]$$

$$D_n = 2,13 \times 10^{-7} \cdot \Phi \cdot (E > 0,1 \text{ MeV}). \quad [1.15]$$

Pour une puissance de réacteur de 5 MW le flux de neutrons rapides maximum au centre du chenal d'irradiation est de  $\Phi(E > 0,1 \text{ MeV}) = 4,4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ . Pour un taux d'irradiation de  $1,1 \times 10^8 \text{ rad/h}$ , l'apport des neutrons rapides est donc de 1,1% ( $D_n = 2,13 \times 10^{-7} \times 4,4 \times 10^{12} = 0,94 \times 10^6 \text{ rad/h}$ ).

#### 1.3.1.3. Détermination du taux d'irradiation dans les résines époxydes

On sait bien que l'énergie absorbée par l'échantillon d'aluminium est différente de celle communiquée aux résines époxydes.

Vu la conformité de composition chimique de toutes ces résines (chap. II), on peut déterminer la dose absorbée par les résines en mesurant le taux d'irradiation dans l'aluminium, d'une part, et en connaissant la relation entre la dose absorbée dans une de ces résines et l'aluminium d'autre part.

Cette méthode a les avantages suivants :

- Le même calorimètre peut toujours être employé pour faire les mesures, ce qui permet une technique de dosimétrie rapide et facile;
- L'aluminium ne subit pas de dégâts par irradiation aux doses qui nous intéressent (max  $1 \cdot 10^{10}$  rad).

#### 1.3.1.3.1. Détermination par la mesure

La détermination absolue du taux d'irradiation s'est faite au moyen du calorimètre dans lequel l'échantillon d'Al est remplacé par une résine époxyde. Parmi les résines époxydes, seul les plus thermo-résistantes ont donné satisfaction pour mesurer les doses élevées. Les autres résines ont été détériorées pendant l'irradiation au point de rendre le contact avec le cylindre défectueux. La mesure du taux d'irradiation a été effectuée pour différentes positions dans le chenal d'irradiation avec et sans échantillons. Les différentes valeurs relevées ont été comparées avec les valeurs mesurées au paragraphe 1.3.1.2.

Le rapport du taux d'irradiation entre la résine époxyde et l'Al est de :

$$\frac{D^{\text{résine époxyde}}}{D^{\text{Al}}} = 1,3 \text{ } (+ 8\%). \quad [1.16]$$

#### 1.3.1.3.2. Détermination par le calcul

Ce même rapport peut être obtenu par le calcul à partir du poids des éléments composant la résine époxyde, des valeurs données dans le tableau 1.2 ainsi que du pourcentage de  $D_{\text{th}}^{\text{Al}}$  (par. 1.3.1.2.1) et  $D_n^{\text{Al}}$  (par. 1.3.1.2.2) dans la position d'irradiation.

A titre d'exemple, ce calcul est donné pour une résine époxyde de composition

$$(C_{18} O_3 H_{20})_x \cdot D^{\text{rés.ép.}} = \left[ 0,07 \cdot (D_{\gamma}^H + D_n^H) + 0,17(D_{\gamma}^O + D_n^O) + 0,76(D_{\gamma}^C + D_n^C) \right] \quad [1.17]$$

où

$D^{\text{rés.ép.}}$  = taux d'irradiation dans la résine époxyde;  
 $D^{\text{Al}}$  = taux d'irradiation dans l'Al;  
 $D_{\gamma}^{H,O,C}$  = taux d'irradiation des  $\gamma$  dans l'hydrogène, l'oxygène et le carbone respectivement;  
 $D_n^{H,O,C}$  = taux d'irradiation des neutrons dans l'hydrogène, l'oxygène et le carbone respectivement.

Tenant compte des valeurs du tableau 1.2 la formule [1.17] peut s'écrire comme suit:

TABLEAU 1.2

|                      | $D_{\gamma}$ (22-23) | $D_n$ (23 - 24)               |
|----------------------|----------------------|-------------------------------|
| $\frac{D^{Al}}{D^C}$ | 0,97                 | 0,23 (25)                     |
| $\frac{D^H}{D^C}$    | 1,98                 | 53 (25)                       |
| $\frac{D^O}{D^C}$    | 1,00                 | 0,63 (26)                     |
| $\frac{D^S}{D^C}$    | 0,99                 | 0,17 (valeur interpolée) (25) |
| $\frac{D^N}{D^C}$    | 1,00                 | 0,72 (valeur interpolée) (25) |

$$\frac{D^{rés.ép.}}{D^{Al}} = \frac{1,1 D_{\gamma}^{Al} + 19,9 D_n^{Al}}{D_{\gamma}^{Al} + D_n^{Al} + D_{th}^{Al}} \quad [1.18]$$

- $D_n^{Al}$  et  $D_{th}^{Al}$  sont déterminés à partir des données nucléaires et des flux de neutrons rapides et thermiques:

$$D_{th}^{Al} = 0,99 \cdot 10^6 \text{ rad/h (par. 1.3.1.2.1)} \quad [1.19]$$

$$D_n^{Al} = 0,94 \cdot 10^6 \text{ rad/h (par. 1.3.1.2.2)} \quad [1.20]$$

- $D_{\gamma}^{Al}$  s'obtient par soustraction de  $D_n^{Al} + D_{th}^{Al}$  au taux total mesuré

$$D_{\gamma}^{Al} = D^{Al} - (D_n^{Al} + D_{th}^{Al}) = 1,08 \cdot 10^8 \text{ rad/h.} \quad [1.21]$$

En remplaçant les valeurs  $D_{\gamma}^{Al}$ ,  $D_n^{Al}$ ,  $D_{th}^{Al}$  dans l'équation [1.18] on obtient

$$\frac{D^{rés. ép.}}{D^{Al}} = 1,26 \quad [1.22]$$

Dans le tableau 1.3, ce rapport est donné pour différentes résines époxydes.

TABEAU 1.3

Rapport du taux d'irradiation entre la résine époxyde et l'aluminium

| Résine *)                                | Durcisseur *)                   | $\frac{D^{\text{rés.ép.}}}{D^{\text{Al}}}$ |
|------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| $C_{21}H_{24}O_4$ (DGEBA)                | $C_{13}H_{14}N_2$ (MDA)         | 1,25                                       |
| $C_{21}H_{24}O_4$ (DGEBA)                | $C_8O_3H$ (AP)                  | 1,22                                       |
| $C_{21}H_{24}O_4$ (DGEBA)                | $C_8H_8O_3$ (HPA)               | 1,25                                       |
| $C_{21}H_{24}O_4$ (DGEBA)                | $C_{12}O_2H_{12}N_2S_1$ (DADPS) | 1,23                                       |
| *) Pour la désignation, voir chapitre II |                                 |                                            |

Ces valeurs calculées concordent bien avec la valeur mesurée de 1,3.

Dans tous les calculs, on a négligé la contribution à l'énergie déposée de neutrons thermiques dans les résines époxydes. Ces résines sont principalement composées de H, C, O et N pour lesquels la section efficace de capture pour des neutrons thermiques est négligeable<sup>(27)</sup>.

1.3.2. Mesure du taux d'irradiation par rayons  $\gamma$  dans le modérateur à eau légère (position 1) du réacteur Astra

1.3.2.1. Méthode

La mesure du taux d'irradiation dans cette position ne peut se faire que très difficilement à l'aide des calorimètres isothermiques, à cause du taux d'irradiation relativement faible (maximum  $1 \cdot 10^7$  rad/h) dans cette position. Pour cette raison, le choix de la mesure s'est porté sur une chambre d'ionisation à 5 décades ( $10^3 - 10^8$  rad/h) construite à cette fin.

1.3.2.2. Description de la chambre d'ionisation

Le principe de construction de cette chambre est schématisé dans la figure 1.13. Le Mg a été choisi en raison de sa faible sensibilité aux neutrons [ $\sigma$  pour la réaction  $(n, \gamma) = 0,069$  barn]<sup>(22)</sup>. L'épaisseur de la paroi en Mg de la chambre est telle que la théorie de Bragg-Gray est applicable<sup>(28)</sup>. Le P.P.O. (oxyde de polyphénylène) a été utilisé comme matériau isolant. Afin de tenir le courant électrique de fuite aussi bas que possible, un anneau de protection en Mg a été placé entre l'électrode-signal intérieure et l'électrode extérieure portée à très haut potentiel électrique ( $\sim 5 \cdot 10^{-13}$  A/600 V). Un courant de gaz  $CO_2$ , d'un débit de 3 cm<sup>3</sup>/s, traverse la chambre dont le volume est de

4,5 cm<sup>3</sup>. La fig. 1.14 montre une caractéristique de la chambre mesurée dans la position 1.

### 1.3.2.3. Calibration et mesure de taux d'irradiation

La chambre d'ionisation a été calibrée par comparaison avec le dosimètre Fricke dans un champ de rayons  $\gamma$  purs pour un taux d'irradiation de 40 krad/h. On en déduit un facteur de calibration de  $8,8 \times 10^{-10}$  A/krad/h ( $\pm 5\%$ ). La distribution du taux d'irradiation dans la position 1 est représentée aux figures 1.15 à 1.17. L'apport des neutrons dans les résines époxydes non chargées pour cette position est inférieure à 1% <sup>(7)</sup>.

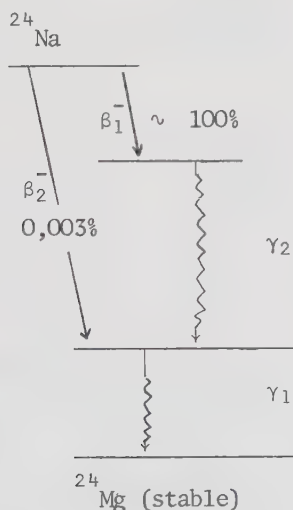
### 1.3.3. Mesure du flux de neutrons dans les deux positions d'irradiation "CERN" du réacteur Astra

#### 1.3.3.1. Introduction

Ces mesures ont été effectuées au moyen de détecteurs à seuil, et en particulier par les réactions  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$  et  $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$  (tableau 1.4) <sup>(30)</sup>.

Les schémas de désintégration sont :

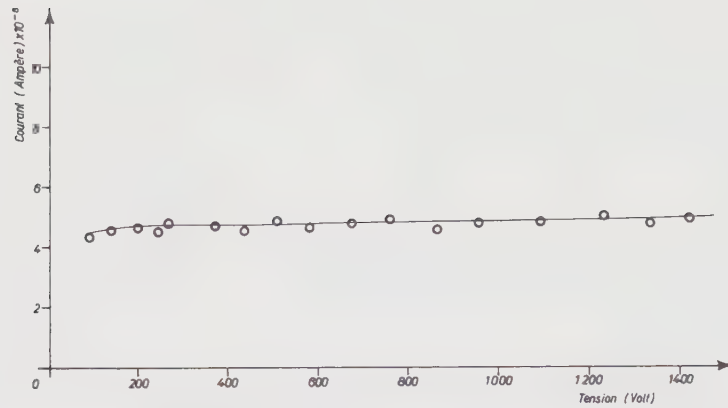
#### - Pour l'aluminium <sup>(31)</sup>



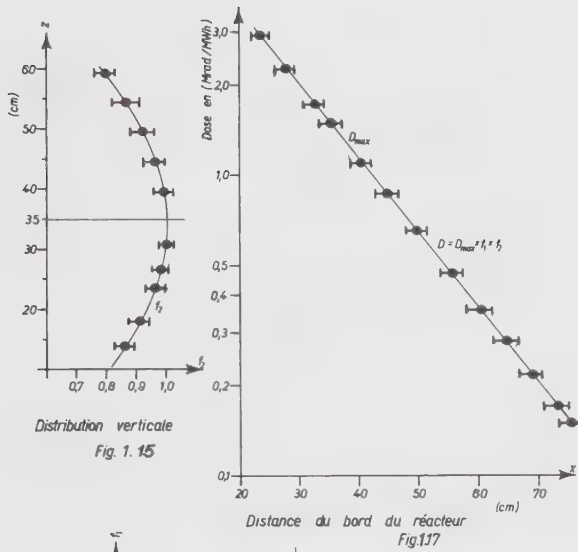
#### Energies des rayonnements

en MeV

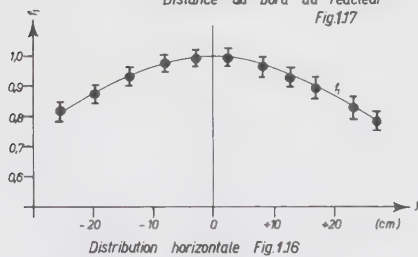
|             |         |
|-------------|---------|
| $\beta_1^-$ | : 1,384 |
| $\beta_2^-$ | : 4,17  |
| $\gamma_1$  | : 1,368 |
| $\gamma_2$  | : 2,754 |



CARACTERISTIQUE DE LA CHAMBRE D'IONISATION  
Fig. 1.14

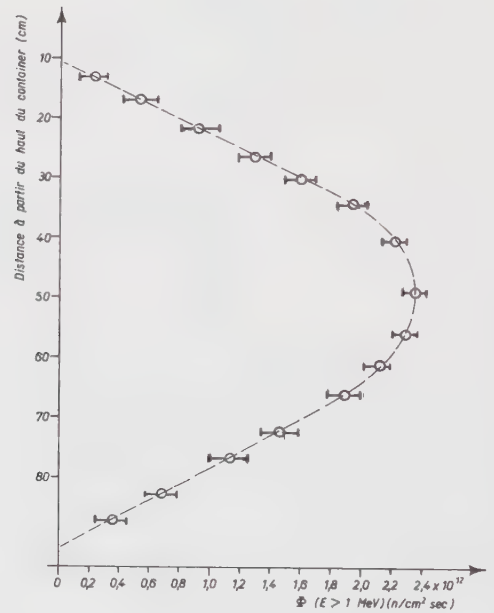


Distribution verticale  
Fig. 1.15



Distribution horizontale Fig.1.16

DISTRIBUTION DU TAUX DE RAYONNEMENT  $\gamma$  DANS LE CONTAINER



DISTRIBUTION DES NEUTRONS RAPIDES AU LONG DU  
CONTAINER DANS LA POSITION 11  $\Phi (E > 1 \text{ MeV}) (n/cm^2 \text{ sec})$

Fig. 1.18

- Pour le nickel (31)

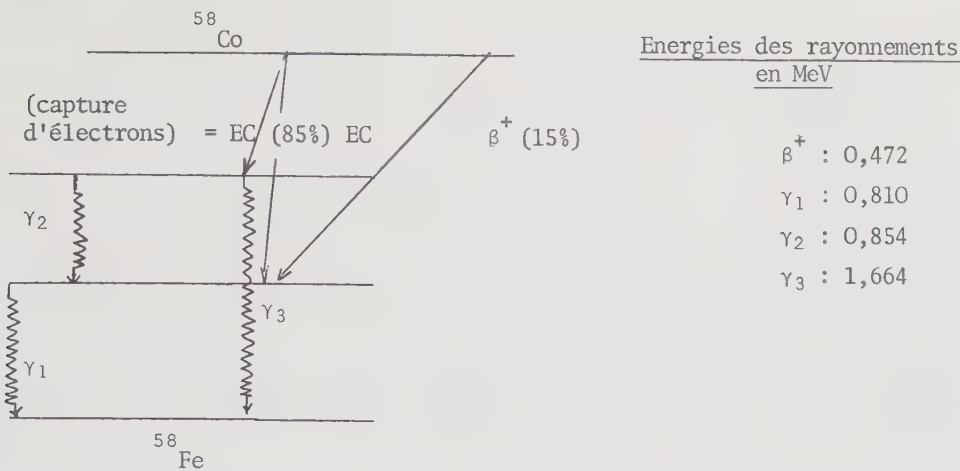


TABLEAU 1.4

Données de désintégration

| Réaction                                  | Nombre d'atomes<br>par gramme du<br>matériau naturel | Demi-vie<br>$T_{\frac{1}{2}}$ | Seuil<br>d'énergie<br>$E_{\text{eff}}(\text{MeV})$ | Section<br>efficace<br>$\sigma_{\text{eff}}$<br>(en mb) |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ | $2,23 \cdot 10^{22}$                                 | 15 h                          | 7,49                                               | 74                                                      |
| $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$      | $0,69 \cdot 10^{22}$                                 | 71,3 j                        | 2,79                                               | 493                                                     |

Les feuilles d'Al et de  $N_i$  (poids Al : 81 mg; poids  $N_i$  : 115 mg; surface : 1 cm<sup>2</sup>) ont été irradiées sous un blindage de Cd de 1 mm d'épaisseur.

L'activité  $\gamma$  des feuilles irradiées a été mesurée par un spectromètre à scintillation. Un cristal Na I(Tl) de 3" x 3" a été utilisé comme détecteur. L'enregistrement des spectres a été fait au moyen d'un analyseur à impulsions à quatre chenaux.

Pour l'évaluation quantitative des spectres nous avons choisi les "photopeaks" de  $^{24}\text{Na}$  à 1,37 MeV et de  $^{58}\text{Co}$  à 0.81 MeV. La formule suivante donnant l'activité de saturation par noyau de la feuille a été établie en tenant compte des données de désintégration et d'irradiation (31-33):

$$\int_0^\infty \sigma(E) \cdot \Phi_E(E) \cdot dE = \frac{A^{\text{mes}}}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_1}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_2} \cdot L \cdot G \cdot A_i} = S, \quad [1.23]$$

où

$\sigma(E)$  = section efficace de la réaction-seuil;

$\phi(E)$  = spectre du flux de neutrons;

$A^{\text{mes}}$  = activité mesurée dans la feuille au temps  $t_2$   
 $= \left( \frac{\text{nombre d'impulsions}}{\text{temps de mesure}} - \text{bruit de fond} \right) \times \epsilon$

avec :

$\epsilon$  = valeur réciproque de l'efficacité de comptage <sup>(34)</sup>

$\lambda$  = constante de désintégration =  $0,693/T_{1/2}$ ;

$t_1$  = durée d'irradiation;

$t_2$  = laps de temps entre la fin d'irradiation et le début de la mesure;

$A$  = poids atomique de la matière de la feuille;

$L$  = nombre d'Avogadro;

$G$  = poids de la feuille (en g) ;

$A_1$  = concentration de l'isotope en question dans la matière naturelle : 1 pour  $^{27}\text{Al}$  et  
 0,678 pour  $^{58}\text{Ni}$

Pour Al :

$$S^{\text{Al}} = \frac{\left( \frac{18\,748}{200} - 2,25 \right) \times 13,6 \times 26,98}{(2,31) \times 10^{-2} \times 1,25 \times 10^{-2} \times (6,023 \cdot 10^{23} \times 81 \cdot 10^{-3})} =$$

$$= 23,8 \cdot 10^{-16} \text{ sec}^{-1}$$

Pour Ni :

$$S^{\text{Ni}} = \frac{\left( \frac{153\,400}{200} - 10,8 \right) \times 72 \times 58,71}{(2,03 \times 10^{-4}) \times 0,961 \times (6,023 \cdot 10^{23} \times 0,678 \times 115 \cdot 10^{-3})} =$$

$$\approx 34,7 \times 10^{-14} \text{ sec}^{-1}$$

#### 1.3.3.2. Détermination du flux de neutrons rapides $\phi(E)$ dans la position 11 du coeur du réacteur <sup>(35)</sup>.

Connaissant l'activité de saturation par noyau de cible, on peut calculer le flux de neutrons rapides par la méthode de Hughes <sup>(36)</sup>. Selon cette méthode on introduit une section efficace ( $\sigma_{\text{eff}}$ ) et un seuil d'énergie correspondant ( $E_{\text{eff}}$ ), de telle sorte que :

$$S = \int_0^\infty \sigma(E) \cdot \phi_E(E) \cdot dE = \sigma_{\text{eff}} \int_{E_{\text{eff}}}^\infty \phi_E(E) \cdot dE \quad [1.24]$$

La distribution  $\phi_E(E)$  utilisée dans cette méthode est considérée comme équivalente au spectre de fission de neutrons pour lesquels les valeurs  $\sigma_{\text{eff}}$  et  $E_{\text{eff}}$  ont fait l'objet de nombreuses publications <sup>(31)</sup>.

Au-dessus du seuil d'énergie de la réaction  $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ , le spectre des neutrons dans la position 11 s'écarte peu du spectre de fission <sup>(36)</sup> et on peut au moyen des données

$\sigma_{\text{eff}}$  et  $E_{\text{eff}}$  (tableau 1.4) calculer le flux des neutrons rapides au-dessus du seuil d'énergie et ceci pour chaque réaction.

Pour la réaction  $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ , on a :

$$\frac{S_{\text{Al}}}{\sigma_{\text{eff}}^{\text{Al}}} = \Phi(E > E_{\text{eff}}^{\text{Al}}) = \int_{E_{\text{eff}}}^{\infty} \Phi_E(E) \cdot dE \quad [1.25]$$

Une équation analogue peut être obtenue pour la réaction  $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ .

A partir de ces résultats il est possible d'extrapoler le flux de neutrons rapides en dessous du seuil d'énergie (par exemple jusqu'à 1 MeV) et d'établir une relation qui s'écrit comme suit :

$$\Phi(E > 1 \text{ MeV}) = \int_1^{\infty} \Phi_E(E) \cdot dE = k_{\text{Al}} \int_{E_{\text{eff}}^{\text{Al}}}^{\infty} \Phi_E(E) \cdot dE = k_{\text{Ni}} \int_{E_{\text{eff}}^{\text{Ni}}}^{\infty} \Phi_E(E) dE \quad [1.26]$$

Cette relation peut être calculée si l'on connaît le spectre du flux de neutrons rapides. Une fonction de la forme

$$\Phi_E(E) = C \cdot e^{-\beta \cdot E} \quad [1.27]$$

représente bien le spectre mesuré différenciellement <sup>(39 - 40)</sup>, et l'on obtient par substitution :

$$k_{\text{Al}} = \frac{\int_1^{\infty} \Phi_E(E) \cdot dE}{\int_{E_{\text{eff}}^{\text{Al}}}^{\infty} \Phi_E(E) \cdot dE} = e^{\beta (E_{\text{eff}}^{\text{Al}} - 1)} \quad [1.28]$$

Dans cette équation,  $\beta$  est la seule inconnue, et l'on peut l'obtenir comme suit au moyen des équations [1.24 - 1.28] .

$$S = \sigma_{\text{eff}} \int_{E_{\text{eff}}}^{\infty} \Phi_E(E) \cdot dE \quad [1.29]$$

En substituant [1.27] dans l'équation [1.29], on obtient :

$$\frac{S}{\sigma_{\text{eff}}} = C \int_{E_{\text{eff}}}^{\infty} e^{-\beta \cdot E} \cdot dE = \frac{C}{\beta} \cdot e^{-\beta \cdot E_{\text{eff}}}$$

et

$$\ln \frac{S}{\sigma_{\text{eff}}} \times \frac{\beta}{C} = -\beta \cdot E_{\text{eff}} .$$

En appliquant cette équation pour Ni et Al, on obtient, après soustraction :

$$\ln \frac{S_{\text{Ni}}}{\sigma_{\text{eff}}^{\text{Ni}}} \times \frac{\beta}{C} - \ln \frac{S_{\text{Al}}}{\sigma_{\text{eff}}^{\text{Al}}} \times \frac{\beta}{C} = \beta (E_{\text{eff}}^{\text{Al}} - E_{\text{eff}}^{\text{Ni}}) ,$$

d'où

$$\beta = \frac{1}{E_{\text{eff}}^{\text{Al}} - E_{\text{eff}}^{\text{Ni}}} \ln \left( \frac{S_{\text{Ni}} \cdot \sigma_{\text{eff}}^{\text{Al}}}{S_{\text{Al}} \cdot \sigma_{\text{eff}}^{\text{Ni}}} \right) . \quad [1.29]$$

Comme résultat numérique pour cette relation, nous obtenons une valeur de  $\beta = 0,66$  [1.30]. Cette valeur est en bon accord avec les spectres mesurés différenciellement dans les réacteurs du même type que Astra (37 - 38).

Enfin il semble que ces résultats permettent une nouvelle extrapolation jusqu'à 0,1 MeV qui s'accorde encore bien avec la formule  $\phi(E) = C \cdot e^{-0,66E}$  [1.31], la constante C pouvant se calculer comme suit :

$$\phi(E > 1 \text{ MeV}) = C \int_1^{\infty} e^{-0,66 \cdot E} \cdot dE \approx 2,4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

et

$$\int_1^{\infty} e^{-0,66 \cdot E} \cdot dE = 0,78$$

d'où

$$C = \frac{2,4 \times 10^{12}}{0,78} \approx 3,1 \times 10^{12} .$$

En résumé, on a pour le flux de neutrons rapides dans la position 11 du coeur du réacteur, les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \phi(E > 0,1 \text{ MeV}) &= 1,81 \cdot \phi(E > 1 \text{ MeV}) = 5,9 \cdot \phi(E > 2,79 \text{ MeV}) \\ &= 130 \phi(E > 7,49 \text{ MeV}) . \end{aligned} \quad [1.32]$$

A titre d'exemple, la distribution du flux mesuré pour  $\phi(E > 1 \text{ MeV})$  est donnée par la fig. 1.18.

### 1.3.3.3. Détermination du flux de neutrons rapides dans la position 1

Dans cette position, le spectre de neutrons rapides au-dessous de 8 MeV diffère considérablement du spectre de fission, tandis qu'au-dessus de 8 MeV les spectres peuvent être assimilés aux spectres de fission.

A partir de l'activité de saturation par noyau de cible, on peut calculer le flux de neutrons rapides au-dessus de 8 MeV, comme dans le cas de la position 11.

$$\int_0^{\infty} \sigma^{Al}(E) \cdot \phi(E) \cdot dE = S^{Al} \quad [1.33]$$

et

$$\frac{S^{Al}}{\sigma_{eff}^{Al}} = \phi(E > E_{eff}^{Al}) \quad , \quad [1.34]$$

où :

$$S^{Al} = 5,48 \times 10^{-17} \text{ sec}^{-1} \text{ .}$$

Les mesures par différence montrent que pour les énergies comprises entre 0,1 et 8 MeV, les spectres peuvent être représentés par la fonction  $\phi(E) = C \cdot e^{-\beta \cdot E}$  pour une valeur  $\beta = 0,4$  (7) (37). [1.35]

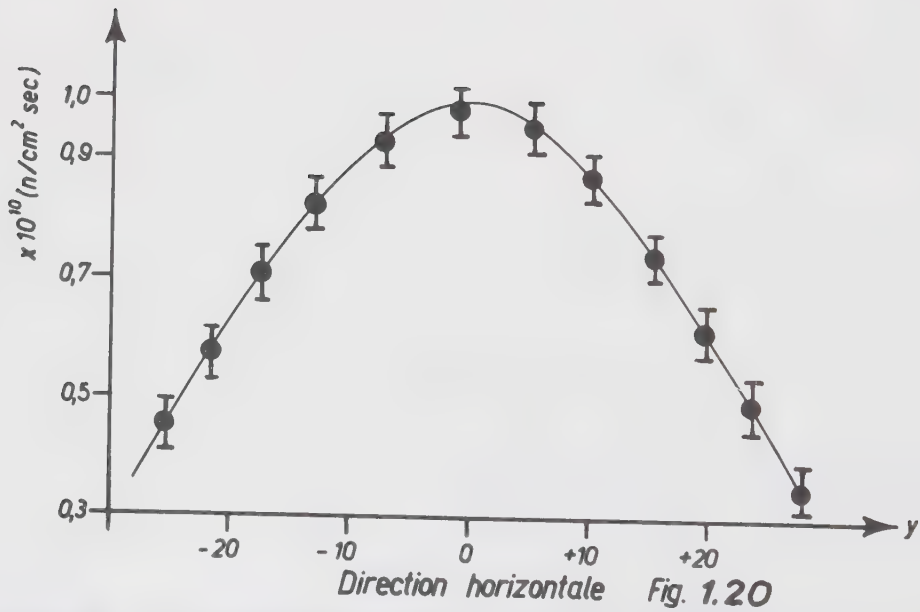
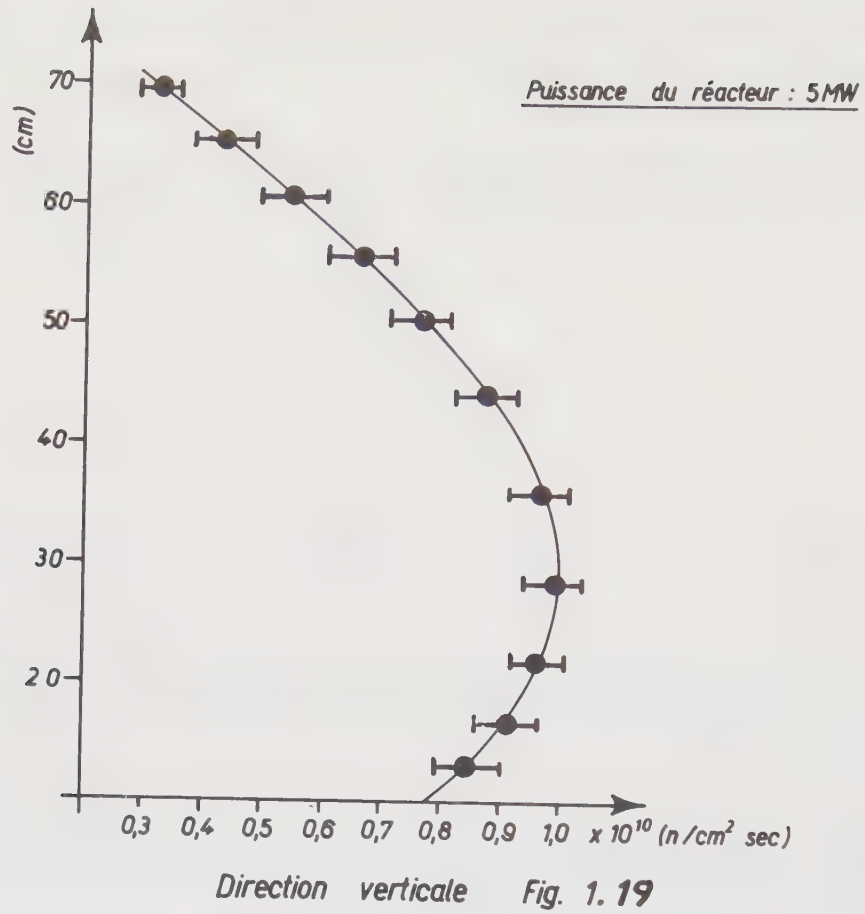
A partir des résultats obtenus avec les détecteurs d'Al ou du Ni, il est possible d'extrapoler le flux de neutrons en dessous du seuil d'énergie (par exemple jusqu'à 0,1 MeV), et d'établir une relation qui s'écrit comme suit :

$$\frac{\int_{0,1}^{E_{eff}} e^{-\beta \cdot E} dE + \int_{E_{eff}}^{\infty} e^{-\beta \cdot E} \cdot dE}{\int_{E_{eff}}^{\infty} e^{-\beta \cdot E} \cdot dE} = \frac{\phi(E > 0,1 \text{ MeV})}{\phi(E > E_{eff})} = e^{\beta(E_{eff} - 0,1)}$$

Dans ce cas, on obtient les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \phi(E > 0,1 \text{ MeV}) &= 1,43 \cdot \phi(E > 1 \text{ MeV}) = 2,94 \cdot \phi(E > 2,79 \text{ MeV}) \\ &= 19,3 \phi(E > 7,49 \text{ MeV}) \text{ .} \end{aligned} \quad [1.35]$$

A titre d'exemple, la distribution du flux dans cette position est représentée dans les figures 1.19 et 1.20.



DISTRIBUTION DES NEUTRONS RAPIDES DANS LA POSITION 1-  $\Phi$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )

## 2. PREPARATION DES RESINES EPOXYDES DURCIES

### 2.1. Introduction

La création de matières plastiques à base de résines époxydes date du brevet de P. Castan déposé en 1938 <sup>(39)</sup>. La période qui suivit la 2<sup>e</sup> guerre mondiale a vu un énorme développement des applications des résines époxydes, en raison des propriétés remarquables de ces matières plastiques. Après durcissement par réticulation, la résine présente les propriétés suivantes : <sup>(40)</sup>

- Hautes caractéristiques mécaniques et diélectriques.
- Très forte adhérence sur les métaux, la céramique, les plastiques, le caoutchouc ...
- Faible retrait de durcissement
- Bonnes propriétés thermiques
- Comportement remarquable au vieillissement
- Très bonne tenue aux agents chimiques en général.

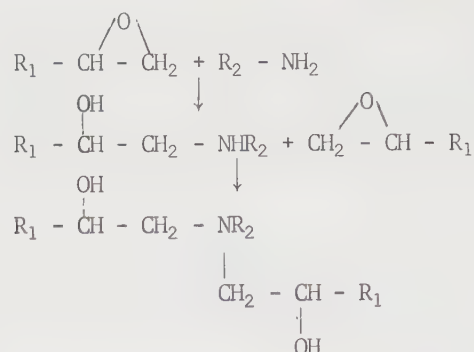
En outre, les résines époxydes offrent une gamme extrêmement variée de possibilités. Selon la nature du problème à résoudre, il est en effet possible de choisir tout d'abord une résine présentant une molécule de longueur déterminée. Le choix convenable du durcisseur, des conditions de durcissement et des divers adjuvants ajoutés aux résines de base, permet alors de résoudre au mieux le problème posé. C'est cette grande souplesse d'emploi qui permet l'utilisation des résines époxydes dans des domaines essentiellement variés.

Jusqu'à maintenant l'attention s'est portée sur les résines de structures aliphatiques et celles obtenues par réaction chimique du bisphénol A sur l'épichlorhydrine. Dans cette étude, un effort spécial est consacré aux résines de structure aromatique dont on pensait qu'elles offriraient une bonne résistance aux irradiations nucléaires. Malgré la simplicité de la préparation de ces résines, la détermination des conditions de durcissement (entre autres composition pondérale, concentration du durcisseur, diluant, charge etc.) est difficile, demande beaucoup de recherches et exige toute l'attention d'un chimiste expérimenté.

### 2.2. Produits de base étudiés

Les résines époxydes sont des produits synthétiques obtenus à partir de dérivés de l'industrie pétrolière <sup>(41)</sup>. Ce sont des polymères linéaires contenant plus d'un groupe époxyde- $\alpha$  et qui se réticulent pour former des résines thermodurcissables sous l'effet de durcisseurs tels que les diamines, les anhydrides etc. Le groupe époxyde est ouvert par une réaction du type condensation, entraînant une polymérisation bien réticulée, sans formation ultérieure de sous-produits volatiles <sup>(42)</sup>.

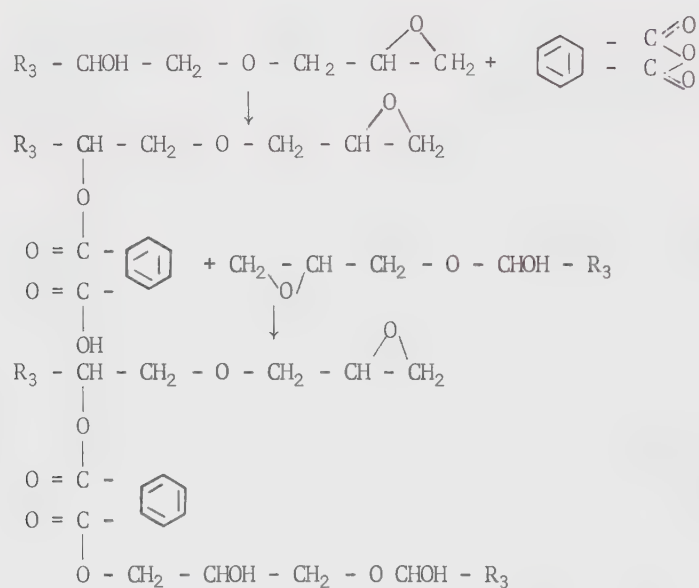
# Mécanisme de durcissement par les diamines (43)



R<sub>1</sub> représente une partie de la molécule époxyde.

R<sub>2</sub> représente une partie de la molécule amine.

# Mécanisme de durcissement par les anhydrides (44)



R<sub>3</sub> représente une partie de la molécule époxyde.

Les résines étudiées sont classées de la manière suivante :

- résines aromatiques (tableau 2.1)
- résines aliphatiques linéaires (tableau 2.2)
- résines cycloaliphatiques (tableau 2.3).

TABLEAU 2.1

| RESINES :<br>Résines époxydes aromatiques                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Désignation<br>américaine | Equivalent<br>Époxydes |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| <p>Di-époxypropyl-éther de bisphénol <sup>A</sup></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | D.G.E.B.A.                | 180-196                |
| <p>Di-époxypropyl-éther de bisphénol A modifié</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                    | D.G.E.B.A./B.             | 370-440                |
| <p>N,N'-tétra-époxypropyl-4,4'-méthylène-dianiline</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | T.G.M.D.                  | 105                    |
| <p>Tri-époxypropyl-amino-phénol</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | T.G.P.A.P.                | 100-115                |
| <p>Di-époxypropyl-aniline</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | D.G.A.                    | 110-120                |
| <p>Tétra-époxypropyl-éther de tétraphényl-éthane</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ | T.G.T.P.E.                | 200-220                |
| <p>Poly-époxypropyl-éther de novolaque</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | E.P.N.                    | 175-182                |
| <p>Di-époxypropyl-éther de phénolphthaléine</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | D.G.P.P.                  | 215                    |
| <p>Di-époxypropyl-éther de tétrachlore bisphénol A</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | E.D.T.C.                  | 250                    |

| RESINES :                                                                                                                                                                                                  | TABLEAU 2.2 |                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|
| Résines époxydes aliphatiques linéaires                                                                                                                                                                    | Désignation | Equivalent Epoxydes |
| Di-époxypropyl-éther de polyéthylène glycol<br>$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_{\text{N}>10} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$                | E.D.G.D.P.  | 400-455             |
| Di-époxypropyl-éther de bisphénol A hydrogéné<br>$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_8-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_8-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ | E.D.B.A.H.  | 170-175             |
| Di-époxypropyl de bisphénol A hydrogéné<br>$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_8-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_8-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$                         | B.E.C.P.    | 150-160             |

| RESINES :                                                                                                                                                                                                                                                | TABLEAU 2.3 |                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|
| Résines époxydes cycloaliphatiques                                                                                                                                                                                                                       | Désignation | Equivalent Epoxydes |
| 1-époxyéthyl-3,4-époxy-cyclohexane<br>$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2$                                                                                                                        | V.C.D.      | 74-78               |
| Carboxylate de 3,4-époxy-cyclohexyl (3,4-époxy-cyclohexane)<br>$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array}$        | E.C.C.      | 133-143             |
| 2-(3,4-époxy-cyclohexyl)-(3',4'-époxy-cyclohexyl)-spino-dioxanne<br>$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH}_2-\text{O}$ | D.A.D.D.    | 157                 |

Dans cette étude, on se limite aux durcisseurs du type amine (tableau 2.4) et anhydride (tableau 2.5) vu qu'ils sont employés dans la plupart des cas dans la technologie des résines époxydes. Les propriétés du système "résine-durcisseur" sont fonction du genre d'incorporation effectuée au moyen de charges, diluants etc.

Charges (tableau 2.6)

Ce sont des matériaux organiques ou inorganiques ajoutés pour diminuer le coût de la formulation, pour améliorer la répartition calorifique, pour diminuer le coefficient d'expansion thermique, etc. <sup>(45)</sup>.

Produits auxiliaires (diluant, accélérateur etc.) (tableau 2.7)

Ces divers produits sont utilisés, soit pour modifier les propriétés des résines afin de faciliter leur mise en oeuvre, ou, au contraire, afin d'obtenir des produits finaux possédant des caractéristiques bien définies correspondant exactement à une application donnée. Ils peuvent être non-réactifs ou réactifs <sup>(46)</sup>.

### 2.3. Préparation des échantillons

Il était déjà bien connu qu'il existe une relation entre l'influence de la température sur les polymères d'une part et l'influence de l'irradiation nucléaire d'autre part; les polymères étant thermorésistants étaient aussi radiorésistants <sup>(47)</sup>. En outre, il est aussi connu que dans le cas des résines époxydes, la radiorésistance augmente au fur et à mesure que la température de distorsion à la chaleur (HDT) de la résine augmente <sup>(48)</sup>.

Les conditions pour la mise en oeuvre des résines indiquées dans les tableaux 2.8 - 2.10, sont celles correspondant à un maximum dans les graphiques de HDT en fonction de différents paramètres: conditions de durcissement, concentration du durcisseur, diluant, charges, etc. <sup>(49 - 55)</sup>.

La quantité requise de durcisseur type amine (X p.p.) est déterminée par le rapport :

$$\frac{\text{équivalent époxyde}}{\text{équivalent amine}} = \frac{100}{(X \text{ p.p.})}$$

où

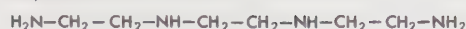
- l'équivalent époxyde est le poids en grammes de la quantité de résine qui contient une molécule-gramme de résine époxyde;
- l'équivalent amine est déterminé par le rapport  
$$\frac{\text{poids moléculaire du durcisseur amine}}{\text{nombre d'atomes actifs d'hydrogène dans la molécule amine}}$$

TABLEAU 2.4

**DURCISSEURS:**

## 1. Amines aliphatiques

Triéthylène tétramine (T.E.T.A.)



## 2. Amines aromatiques

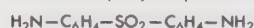
Méta-phénylène diamine (M.P.D.A.)



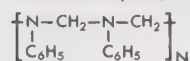
4.4' Méthylène dianiline (M.D.A.)



4,4' Diamino-diphényle sulphone (D.A.D.P.S.)



Aniline formaldehyde (A.F.)



Benzidine (B.)

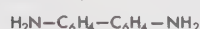
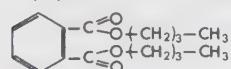


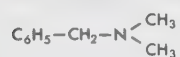
TABLEAU 2.7

## PRODUITS AUXILIAIRES

Dibutyl-phthalate (D. B. P.) - diluant



Benzyl - diméthyl amine (B.D.M.A.) - accélérateur



Polyglycol (Po.Gl.) – flexibilisateur

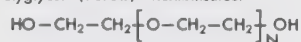


TABLEAU 2.5

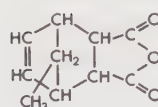
DURCISSEURS:

### 3. Anhydrides alicycliques

Anhydride hexahydro-phthalique (H.P.A.)



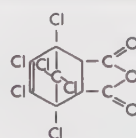
Nodic méthyl anhydrique (N.M.A.)



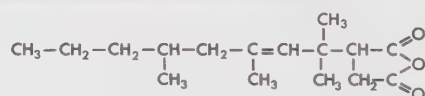
Mélange d'anhydrides: tétra- et hexahydrophthalique (M.A.)



Anhydride chlorendique (H.E.T.)



Anhydride dodécényle succinique (D.D.S.A.)



#### 4. Anhydride aromatique

Anhydride phthalique (A.P.)



Tableau 2.6

Propriétés caractéristiques des charges

| Charge             | Formule Chimique                                                  | Poids Spécifique | Dimensions approximatives des grains | Conductivité thermique (cal/sec.cm,°C) |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| Alumine            | $\text{Al}_2\text{O}_3$                                           | 3,5              | < 0,1 mm                             | $\sim 2,5 \cdot 10^{-4}$               |
| Farine de silice   | $\text{SiO}_2$                                                    | 2,6              | 5-40 $\mu$                           | $\sim 8 \cdot 10^{-5}$                 |
| Sulphate de barium | $\text{BaSO}_4$                                                   | 4,4              | < 40 $\mu$                           | --                                     |
| Graphite           | C                                                                 | --               | < 40 $\mu$                           | $\sim 5 \times 10^{-5}$                |
| Magnésie           | MgO                                                               | 3                | < 40 $\mu$                           | $\sim 1 \times 10^{-6}$                |
| Flocons de papier  | Cellulose<br>( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) <sub>n</sub> | $\sim 1,5$       | --                                   | --                                     |

### Exemple

Le diéthylène triamine,  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  a un poids moléculaire de 103,2 et la molécule contient 5 atomes actifs d'hydrogène, donnant ainsi un équivalent amine de  $\frac{103,2}{5} = 20,7$ . Pour une résine d'équivalent époxyde 180, le pourcentage d'amine nécessaire est calculé comme suit :

$$\frac{180}{20,7} = \frac{100}{(X \text{ p.p.})} \text{ ou } X = 11,4 \text{ p.p.}$$

La théorie de ce calcul a été étudiée en détail <sup>(56)</sup>. La détermination de ces valeurs par le calcul a seulement servi de point de départ à des évaluations empiriques de la quantité nécessaire de durcisseur pour obtenir des résines à caractéristiques optimales. Pour les anhydrides, on a pris entre 0,85 et 1,0 mole d'anhydride par équivalent époxyde comme point de départ des évaluations empiriques des pourcentages <sup>(57)</sup>.

Les échantillons sont moulés dans des formes métalliques étanches à l'air. Les surfaces internes des moules sont lisses et polies. Plusieurs solutions sont utilisées pour l'isolement des échantillons dans les moules; cependant les huiles silicones ont été les plus utilisées. Ces ingrédients sont soit pulvérisés, soit appliqués à la brosse. Après ces opérations les moules sont chauffés à la température de moulage.

Lorsqu'un type de mélange a été choisi, les constituants sont pesés et mélangés soigneusement. La composition des mélanges est basée sur le poids. Aussitôt que le mélange est prêt, l'ensemble est placé dans une enceinte à vide et dégazé sous une pression absolue de 1 à 3 mm de Hg. Ces conditions sont maintenues durant 2 minutes au moins après disparition de l'écume. Le mélange dégazé est alors versé sous vide dans les moules chauffés. Les moules sont alors placés dans un four réglé à la température de polymérisation. Les résines durcies sont inspectées visuellement et par une méthode optique, cette dernière étant utilisée pour déceler les fissures à l'intérieur de la matière.

Tableau 2.8  
Résines non chargées

| Type                          | Compositions<br>(parties pondérales) | Température de<br>préparation du<br>mélange °C | Viscosité* du mé-<br>lange à la température<br>de mise en oeuvre<br>(cPs) (58) | Durée d'utilisa-<br>tion du mélange à<br>la température de<br>mise en oeuvre<br>(1500 cPs)<br>(Limite de coula-<br>bilité*) (58) | Conditions de<br>durcissement |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| DGEBA - MA - BDMA -<br>Po. GI | 100/100/0,1/10                       | 60                                             | 65                                                                             | 5 h                                                                                                                              | 12 h à 80 °C<br>3 h à 100 °C  |
| DGEBA - NMA - BDMA            | 100/80/1                             | 80                                             | 80                                                                             | 2 h                                                                                                                              | 2 h à 80 °C<br>2 h à 100°C    |
| DGEBA - HET                   | 100/150                              | 120                                            | 100                                                                            | 30 mn                                                                                                                            | 2 h à 120°C<br>10 h à 180°C   |
| DGEBA - DDSA - BDMA           | 100/130/1                            | 80                                             | 70                                                                             | 2 h                                                                                                                              | 24 h à 120°C                  |
| DGEBA - MDA                   | 100/27                               | 80                                             | ~ 100                                                                          | 50 mn                                                                                                                            | 10 h à 120°C                  |
| DGEBA - MPDA                  | 100/14,5                             | 65                                             | ~ 200                                                                          | 30 mn                                                                                                                            | 5 h à 80 °C<br>1 h à 65 °C    |
| DGEBA - DADPS                 | 100/35                               | 130                                            | 60                                                                             | 3 h                                                                                                                              | 3 h à 155°C<br>12 h à 80 °C   |
| DGEBA - AF                    | 100/40                               | 100                                            | ~ 150                                                                          | 30 mn                                                                                                                            | 24 h à 140°C                  |
| DGEBA - AP                    | 100/70                               | 120                                            | 26                                                                             | 3 h                                                                                                                              | 12 h à 120°C                  |
| DGEBA - MA                    | 100/100                              | 60                                             | 69                                                                             | > 24 h                                                                                                                           | 15 h à 120°C                  |
| DGEBA - TETA                  | 100/9                                | 50                                             | ~ 500                                                                          | quelques minutes                                                                                                                 | 5 h à 160°C                   |
| DGEBA - B                     | 100/26                               | ---                                            | ---                                                                            | ---                                                                                                                              | 5 h à 50 °C<br>3 h à 80 °C    |
|                               |                                      |                                                |                                                                                |                                                                                                                                  | 5 h à 120°C                   |

\* La viscosité et la limite de coulabilité sont déterminées au moyen d'un viscosimètre type EPRECHT-Contraves STV (58)

| Type                       | Compositions<br>(parties pondérales) | Température de<br>préparation du<br>mélange °C | Viscosité* du mé-<br>lange à la température<br>de mise en oeuvre<br>(cPs) (58) | Durée d'utilisa-<br>tion du mélange à<br>la température de<br>mise en oeuvre | Conditions de<br>durcissement                             |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| DGEBA/B-A.P.               | 100 - 30                             | 140                                            | 95                                                                             | 45 mn                                                                        | 14 h à 140°C                                              |
| DGEBA - DBP - TETA         | 83 - 17 - 9                          | 25                                             | ~ 1500                                                                         | 1 h                                                                          | 15 h à 25 °C<br>12 h à 50 °C                              |
| DGEBA - E D G D P - MDA    | 100 - 20 - 30                        | 80                                             | ---                                                                            | ---                                                                          | 2 h à 80 °C<br>4 h à 100°C                                |
| DGEBA - E D G D P + TETA   | 100 - 20 - 12                        | 25                                             | ---                                                                            | ---                                                                          | 24 h à 25 °C<br>2 h à 80 °C<br>2 h à 100°C                |
| T.G.T.P.E. + MA + B D M A  | 100/100/0,2                          | 125                                            | > 15.000                                                                       | -                                                                            | 4 h à 100°C<br>4 h à 120°C<br>12 h à 140°C                |
| T.G.T.P.E. + DADPS         | 100/34                               | 125                                            | > 20.000                                                                       | -                                                                            | 4 h à 100°C<br>4 h à 120°C<br>12 h à 140°C                |
| T.G.M.D. + MA + B D M A    | 100/136/0,5                          | 60                                             | -                                                                              | 30 mn                                                                        | 4 h à 80 °C<br>4 h à 100°C<br>12 h à 140°C                |
| T.G.M.D. + DADPS           | 100/40                               | 80                                             | --                                                                             | 50 mn                                                                        | 4 h à 80 °C<br>4 h à 100°C<br>4 h à 120°C<br>12 h à 140°C |
| T.G.M.D. + N M A + B D M A | 100/110/1                            | 80                                             | 500                                                                            | ~ 20 mn                                                                      | 16 h à 60 °C<br>5 h à 110°C<br>3 h à 200°C                |
| T.G.M.D. + MDA             | 100/41                               | 80                                             | --                                                                             | > 30 mn                                                                      | 4 h à 80 °C<br>10 h à 140°C                               |
| TGAP + NMA                 | 100/137                              | 80                                             | < 20                                                                           | ---                                                                          | 3 h à 110°C<br>3 h à 150°C<br>3 h à 200°C                 |

| Type                | Compositions<br>(parties pondérales) | Température de<br>préparation du<br>mélange °C | Viscosité* du mé-<br>lange à la température<br>de mise en oeuvre<br>(cPs) (58) | Durée d'utilisa-<br>tion du mélange à<br>la température de<br>mise en oeuvre | Conditions de<br>durcissement             |
|---------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| DGA + N M A         | 100/115                              | 25                                             | 5 cPs à 100°C<br>14 cPs à 80 °C<br>20 cPs à 70 °C                              | 4 jours à 25 °C<br>30 mn à 100 °C                                            | 2 h à 100°C<br>4 h à 150°C<br>2 h à 180°C |
| DGA + MPDA          | 100/20                               | 25                                             | ---                                                                            | 7 h à 25 °C<br>2 h à 100°C                                                   | 2 h à 100°C<br>5 h à 150°C                |
| EPN + DADPS         | 100/35                               | 100                                            | ---                                                                            | 30 mn <sup>+</sup>                                                           | 12 h à 80 °C<br>24 h à 140°C              |
| EPN + NMA + BDMA    | 100/85/1                             | 100                                            | ---                                                                            | 80 mn <sup>+</sup>                                                           | 2 h à 80 °C<br>15 h à 230°C               |
| EPN + MA + BDMA     | 100/105/0,5                          | 80                                             | ---                                                                            | 100 mn <sup>+</sup>                                                          | 4 h à 80 °C<br>16 h à 140°C               |
| EPN + HPA + B D M A | 100/76/1                             | 80                                             | ---                                                                            | 40 mn <sup>+</sup>                                                           | 2 h à 80 °C<br>4 h à 150°C                |
| EPN + MDA           | 100/29                               | 100                                            | ---                                                                            | 35 mn <sup>+</sup>                                                           | 2 h à 95 °C<br>5 h à 205°C                |
| DGPP + MA           | 100/135                              | 120                                            | ---                                                                            | ---                                                                          | 4 h à 120°C<br>24 h à 140°C               |
| DGPP + DADPS        | 100/28                               | 130                                            | ---                                                                            | ---                                                                          | 22 h à 140°C<br>8 h à 160°C               |
| VCD + MA + B D M A  | 100/160/05                           | 60                                             | 20                                                                             | > 3 h                                                                        | 10 h à 60 °C<br>12 h à 120°C              |
| DADD + MA           | 100/65                               | 80                                             | 180                                                                            | > 4 h                                                                        | 24 h à 140°C                              |
| ECC + MA            | 100/72                               | 80                                             | 20                                                                             | > 4 h                                                                        | 24 h à 140°C                              |

+ Temps de gélification

| Type                           | Compositions<br>(parties pondérales) | Température de<br>préparation du<br>mélange °C | Viscosité* du mé-<br>lange à la température<br>de mise en oeuvre<br>(cPs) (58) | Durée d'utilisa-<br>tion du mélange à<br>la température de<br>mise en oeuvre | Conditions de<br>durcissement |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| E.D.B.A.H. + M.A. +<br>B D M A | 100/105/0,2                          | 80                                             | 45                                                                             | > 3 h                                                                        | 5 h à 80 °C<br>20 h à 120°C   |
| B.E.C.P. + MA +<br>B D M A     | 100/110/0,2                          | 80                                             | 40                                                                             | > 3 h                                                                        | 5 h à 80 °C<br>20 h à 120°C   |
| E.D.T.C. + MDA                 | 100/20                               | 80                                             | --                                                                             | 40 mn                                                                        | 2 h à 80 °C<br>6 h à 140°C    |

Tableau 2.9

Résines chargées

| Type                                    | Composition  | °C | cPo             | Durée | Conditions de durcissement |
|-----------------------------------------|--------------|----|-----------------|-------|----------------------------|
| DGEBA - MDA - Alumine                   | 100/27/220   | 75 | - > 1.500       | > 1 h | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |
| DGEBA - MDA - Aerosil-BaSO <sub>4</sub> | 100/27/2/160 | 75 | -               | 1 h   | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |
| DGEBA - MDA - Graphite                  | 100/27/60    | 75 | -               | 1 h   | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |
| DGEBA - MDA - Magnésie                  | 100/27/120   | 75 | -               | 1 h   | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |
| DGEBA - MDA - Papier                    | 100/27/100   | 75 | -               | 1 h   | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |
| DGEBA - HPA - BDMA - silice (40µ)       | 100/80/2/200 | 75 | -               | 1 h   | 2 h à 80 °C<br>4 h à 150°C |
| DGEBA - MDA - Silice (40µ)              | 100/27/200   | 75 | ~ 4.500 à 60 °C | 1 h   | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |
| DGEBA - MDA - Silice (20µ)              | 100/27/200   | 75 | -               | 1 h   | 2 h à 80 °C<br>4 h à 150°C |
| DGEBA - MDA - Silice ( 5µ)              | 100/27/200   | 75 | -               | 1 h   | 2 h à 80 °C<br>4 h à 150°C |
| DGEBA - MDA - Alumine                   | 100/27/100   | 75 | -               | 1 h   | 3 h à 75 °C<br>3 h à 100°C |

Tableau 2.10  
Résines Stratifiées

| Résines                   | Durcisseur +<br>Accélérateur | Renforcement<br>(Type - concentration)<br>(% en poids)                                                                                  |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DGEBA (100 pp*)           | MDA (27 pp)                  | 50/50 verre ou silice/résine<br>Tissu de verre<br>" "<br>" "<br>" "<br>" "<br>" "<br>" "<br>" "<br>" "<br>Tissu de silice<br>" "<br>" " |
| DGEBA "                   | NMA + BDMA (80 pp, 1pp)      |                                                                                                                                         |
| DGEBA "                   | DADPS (35 pp)                |                                                                                                                                         |
| DGEBA "                   | MPDA (14,5 pp)               |                                                                                                                                         |
| TGMD "                    | MDA (41 pp)                  |                                                                                                                                         |
| TGMD "                    | NMA + BDMA (110, 1,5 pp)     |                                                                                                                                         |
| TGMD "                    | DADPS (40 pp)                |                                                                                                                                         |
| EPN "                     | MDA (29 pp)                  |                                                                                                                                         |
| EPN "                     | DADPS (35 pp)                |                                                                                                                                         |
| DGEBA "                   | MDA (27 pp)                  |                                                                                                                                         |
| TGMD "                    | MDA (41 pp)                  |                                                                                                                                         |
| TGMD "                    | DADPS (40 pp)                |                                                                                                                                         |
| * pp = parties pondérales |                              |                                                                                                                                         |

### 3. ACTION DES RADIATIONS NUCLEAIRES SUR LES RESINES EPOXYDES

#### 3.1. Etat actuel des connaissances sur les effets de l'irradiation des résines époxydes

A l'heure actuelle, on s'intéresse beaucoup aux effets de l'irradiation nucléaire sur les propriétés physiques des polymères réticulés. Les recherches publiées dans ce domaine sont encore relativement peu nombreuses. Par exemple, dans son ouvrage de base sur les effets de l'irradiation sur les polymères, Charlesby <sup>(59)</sup> ne consacre qu'un bref chapitre aux polymères réticulés et ne mentionne même pas les systèmes polyépoxydes.

D'une manière générale, la bibliographie est avare de titres sur les effets de l'irradiation des systèmes polyépoxydes. Les premiers travaux sur les modifications subies par les résines époxydes exposées aux rayonnements datent de 1957 <sup>(60)(61)</sup>. Il s'agissait surtout d'observations faites par les constructeurs de piles atomiques <sup>(62)</sup> et d'accélérateurs <sup>(63-68)</sup> qui se préoccupaient de faire un choix entre des matériaux résistant et ne résistant pas aux radiations des piles, accélérateurs ou installations annexes. Mais, le plus souvent, ces travaux n'ont pas fait avancer de façon importante nos connaissances fondamentales sur le sujet. Il a fallu attendre plusieurs années avant de voir paraître des études plus systématiques <sup>(69-74)</sup>, mais jusqu'à présent la recherche fondamentale des variations structurelles dans les molécules des résines époxydes ne semble pas avoir été abordée.

Dans les chapitres suivants, nous avons proposé d'une part des hypothèses sur le mécanisme de dégradation de certaines résines époxydes irradiées et d'autre part nous avons essayé d'établir un rapport entre la structure chimique et les propriétés physiques des résines époxydes irradiées.

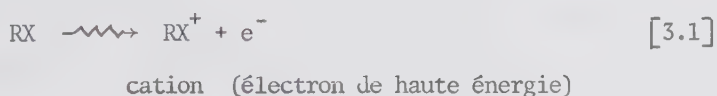
#### 3.2. Action du rayonnement nucléaire sur les matériaux organiques

On peut classer les différents types de rayonnements nucléaires en trois catégories:

1. les particules chargées;
2. les particules neutres;
3. le rayonnement électromagnétique.

Les interactions provoquées par ces rayonnements diffèrent dans le détail, mais toutes ont pour effet d'ioniser et d'exciter les molécules organiques <sup>(75 - 77)</sup>.

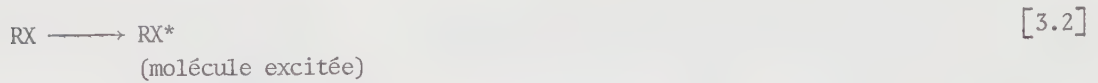
L'ionisation est provoquée par la perte d'un électron lors de la collision entre une molécule et une particule de haute énergie (réaction[3.1])



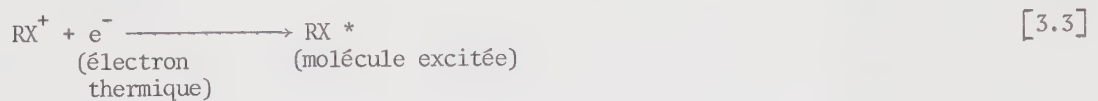
Le signe  $\xrightarrow{\sim}$  sert à dénoter le changement qui suit l'irradiation.

Pour obtenir cette réaction, il faut environ 12 à 15 eV.

Dans le cas de l'excitation, un électron reçoit l'énergie par collision et passe à une orbite à énergie supérieure (réaction [3.2]).



Les électrons de haute énergie produits par ionisation entrent en collision avec d'autres molécules jusqu'à ce que leur énergie soit consommée. L'électron thermique sera ensuite absorbé par un ion, suivant la réaction [3.3].



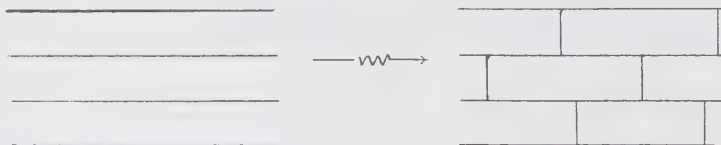
L'énergie communiquée à la molécule  $\text{RX}^*$  est égale à l'énergie nécessaire à son ionisation. La molécule excitée  $\text{RX}^*$  produite soit dans la réaction [3.3] soit directement dans la réaction [3.2], est portée à un état énergétique suffisant pour que s'ensuive la rupture d'une ou plusieurs liaisons homopolaires au sein de la molécule entraînant la formation de radicaux libres selon la réaction [3.4].



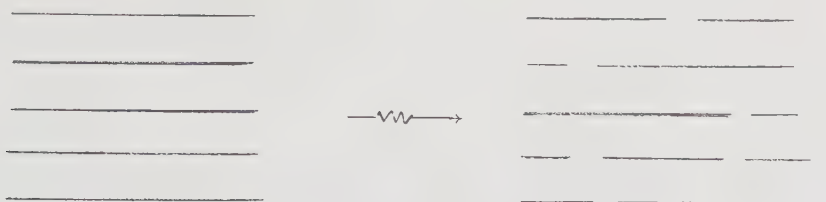
Ces radicaux libres sont très actifs et peuvent réagir entre eux ou avec les molécules environnantes, en provoquant des modifications chimiques irréversibles.

On a observé qu'en général l'irradiation résulte en une réticulation, ou en une dégradation. La réticulation est la formation de nouvelles liaisons transversales entre les molécules du polymère. Elle se traduit par une augmentation du poids moléculaires moyen, de la résistance à la traction, de la dureté, etc. et une diminution de l'élongation de rupture, de l'élasticité etc.

Cette réaction est schématisée par le schéma suivant :



La dégradation par contre est une rupture de liaisons primaires de la chaîne du polymère. Elle se traduit par une diminution du poids moléculaire moyen, et la réaction est représentée par le schéma suivant :



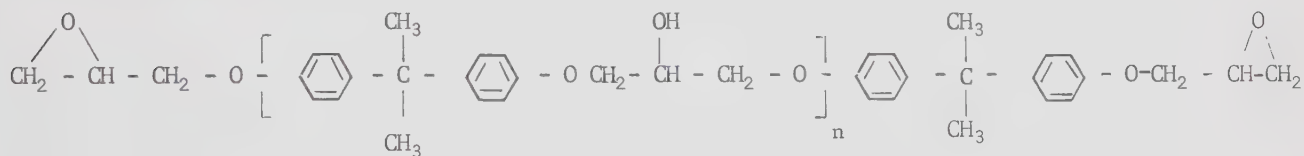
Quand un polymère est exposé à un rayonnement, réticulations et dégradations se produisent simultanément et concurremment, mais en général l'une ou l'autre prédominera et déterminera les altérations dans les propriétés mécaniques, électriques et physiques du produit (78).

### 3.3. L'action du rayonnement nucléaire sur les résines époxydes

#### 3.3.1. Résines époxydes non durcies

Nous avons étudié les modifications de structure moléculaire que subissent les résines époxydes sous l'action des radiations ionisantes. Les recherches ont porté sur des résines époxydes synthétiques à base d'épichlorhydrine et de diphenolpropane. La résine DGEBA est un liquide à la température ambiante et a un équivalent époxyde entre 180 et 190; tandis que la résine DGEBA/B est solide à la température ambiante ayant un équivalent époxyde entre 370 et 400.

La structure des résines de ce type est définie par le schéma suivant :



où  $n \approx 0$  pour le liquide (DGEBA) et  
 $n > 1$  pour le solide (DGEBA/B) .

#### 3.3.1.1. Etude expérimentale

Les produits techniques ont été raffinés par dissolution dans le toluène et ensuite par précipitation dans l'eau distillée. On élimine les produits volatils par distillation sous vide.

Les résines ont été irradiées à l'air atmosphérique et sous vide, à la température ambiante, par des rayons  $\gamma$  en provenance d'éléments combustibles usés.

Un pycnomètre bicapillaire a été utilisé pour la détermination de la densité <sup>(79)</sup> et un viscosimètre type Ubbelohde pour la viscosité <sup>(80)</sup>. Les mesures ont été faites avec une précision de 0.1% pour la densité et + 1.5% pour la viscosité.

La teneur en groupes époxydes a été déterminée chimiquement <sup>(81)</sup>. Les mesures ont été faites avec une précision d'environ 5%.

La nature des corps produits par la radiolyse des composés époxydes a été étudiée par l'analyse spectrométrique de masse et par la spectroscopie à l'infrarouge. De même, l'analyse spectrométrique de masse a servi à déterminer la teneur en produits gazeux. Les spectres infrarouges ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre type Perkin Elmer (Prisme NaCl) dans la région 4.000 - 400 cm<sup>-1</sup>. Pour la mesure des spectres, on avait préparé des tablettes par compression avec KBr. L'analyse des masses a été faite avec un analyseur de gaz AEI type MSIO. La pression limite dans l'analyseur se situe aux environs de 1.10<sup>-8</sup> Torr.

### 3.3.1.2. Résultats

i) Densité. La densité de la résine DGEBA augmente avec la dose pour différentes températures (figs. 3.1 et 3.2). Le changement ne dépend pas du fait que l'irradiation se fait dans l'air ou dans le vide. L'augmentation est vraisemblablement causée par la formation des réticulations qui augmentent la densité de réticulation des molécules époxydes.

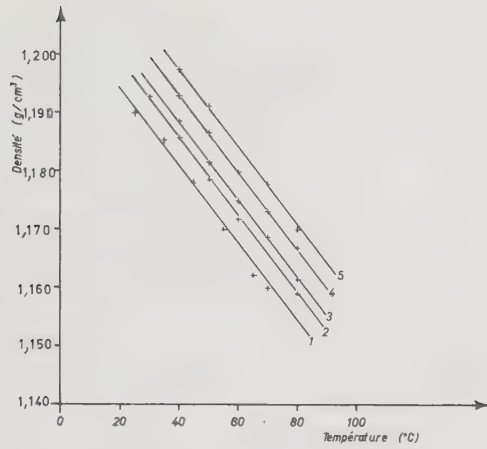
ii) Viscosité. La viscosité de la résine DGEBA augmente également en fonction de la dose pour différentes températures (fig. 3.2). Une augmentation de viscosité est normalement liée à une augmentation du poids moléculaire des molécules. Les expériences montrent qu'au delà d'une dose de 1.10<sup>9</sup> rad, la résine liquide se solidifie, par suite de la formation d'un réseau complet de liaisons dans les trois dimensions.

iii) Teneur en groupes époxydes. En irradiant la résine DGEBA à une dose de 2.10<sup>8</sup> rad, on a constaté un taux de diminution des groupes époxydes estimé à environ 3 groupes pour 100 eV d'énergie. La valeur G est donc égale à

$$G \left( \begin{array}{c} \text{-C-C-} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right) \approx 3$$

iv) Spectres infrarouges. Les spectres des résines époxydes non irradiées coïncident avec ceux indiqués dans les publications à ce sujet. <sup>(82)(83)</sup>. Dans les spectres (fig. 5.3) des résines époxydes irradiées (DGEBA/B) on observe les modifications suivantes :

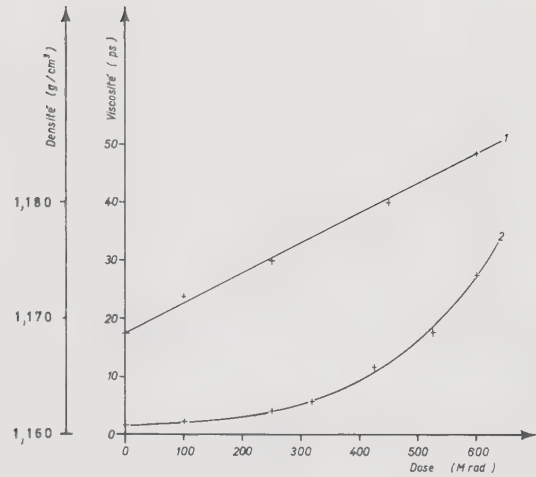
- une diminution d'intensité des raies 864, 915 cm<sup>-1</sup> (vibrations correspondant au groupe époxyde) <sup>(83)</sup>.
- une diminution d'intensité des raies 1.040, 1.245 cm<sup>-1</sup> (liaison d'éther), <sup>(82)(84)</sup>.



- 1) Non irradié
- 2)  $1 \times 10^6$  rad.
- 3)  $2,5 \times 10^6$  rad.
- 4)  $4,5 \times 10^6$  rad.
- 5)  $6 \times 10^6$  rad.

VARIATIONS DE LA DENSITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LA RESINE D.G.E.B.A.

Fig. 3.1



- 1) Densité à  $60 \pm 0$ °C.
- 2) Viscosité à  $60 \pm 0$ °C.

VARIATIONS DE LA DENSITE ET DE LA VISCOSITE DE LA RESINE D.G.E.B.A. EN FONCTION DE LA DOSE ABSORBEE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES

Fig. 3.2

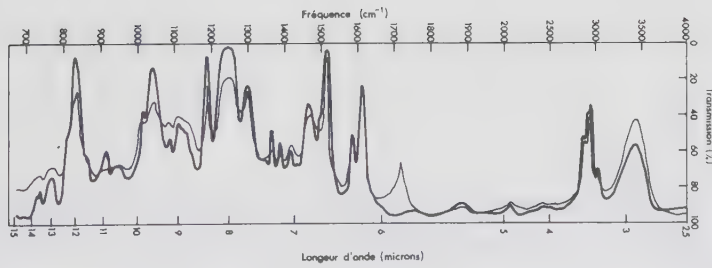


FIG. 3.3

Spectres infrarouges de DGEBA non durcieur.  
 — Non irradié  
 — Irradié jusqu'à une dose de 200 Mrad  
 — Non vide

- une diminution d'intensité du doublet 1.370 et 1.390  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de déformation de  $\text{CH}_3$ ) (82)(85)(86). En outre, l'irradiation fait apparaître un nouveau pic de 1.720  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations des groupes carbonyles) et on observe une augmentation de la raie de 3.420  $\text{cm}^{-1}$  (vibration de valence des groupes hydroxyles) (82)(84).

v) Analyse spectrométrique de masse. Les résultats de l'analyse spectrométrique de masse des produits qui se dégagent lors de l'irradiation des résines époxydes montrent qu'à côté du dégagement de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , commencent à apparaître, dans le spectre de masse, des produits de masse plus lourde (50-120 et au dessus). Les résultats moyens de cinq expériences sont donnés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1

Quantité des gaz formés par radiolyse  
des résines époxydes

| Produit formé          | Dose d'irradiation    |                       |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                        | 5.10 <sup>7</sup> rad | 2.10 <sup>8</sup> rad |
| $\text{H}_2$           | 91,0 %                | 75 %                  |
| $\text{CH}_4$          | traces                | 2,5 %                 |
| $\text{C}_2\text{H}_6$ | 4,0 %                 | 15 %                  |
| Masses lourdes         | 3,0 %                 | 1,5 %                 |

Le dégagement de masses lourdes présentes dans les produits gazeux n'est observé qu'après réchauffage de l'échantillon. Ce sont probablement des sous-produits de la destruction des résines époxydes.

vi) Nous avons aussi pu constater que la solubilité des résines époxydes dans l'acétone diminue en fonction de la dose. A 10<sup>9</sup> rad la résine DGEBA n'est plus soluble dans l'acétone.

### 3.3.1.3. Interprétation des résultats

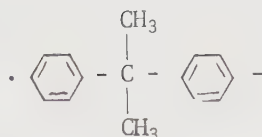
Les constatations précédentes permettent de supposer que les radiations ionisantes provoquent dans les résines époxydes une rupture dans la chaîne suivie d'une réticulation et d'une dégradation des résines époxydes avec formation de gaz.

i) Réticulation. Pour la réticulation, on peut proposer les mécanismes suivants:

1. L'effet primaire de l'action des radiations sur les résines époxydes semble être de détacher l'atome d'hydrogène de l'atome de carbone -  $\beta$  de l'anneau époxyde (comme dans le cas de la réaction des peroxydes avec ces composés) avec isomérisation consécutive du radical obtenu pour former un radical cétone : (87)(88).



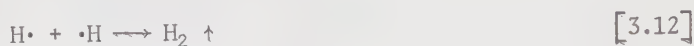
D'autre part, le radical



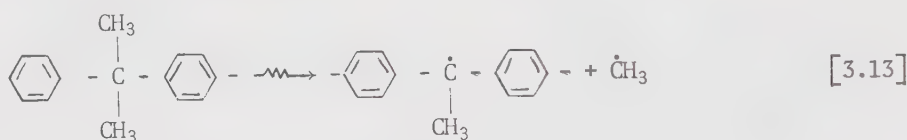
se combine à l'hydrogène ou à d'autres radicaux. Ceci expliquerait la diminution d'intensité de la raie correspondant à la liaison éther et à l'apparition d'une raie de  $1.720 \text{ cm}^{-1}$ . ( $\text{C} = \text{O}$ ). Ce mécanisme de réaction correspond bien à celui proposé par Neimann <sup>(89)</sup> dans l'étude de la pyrolyse des résines époxydes.

iii) Formation de gaz. La présence d'hydrogène, de méthane et d'éthane dans le produit de l'analyse spectrométrique de masse correspond dans le schéma de mécanismes proposé aux réactions suivantes :

- Recombinaison des protons formés suivant [5.2].

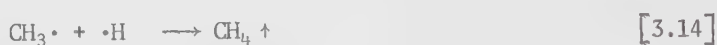


L'action de l'irradiation peut également provoquer le détachement du groupe méthylique et la formation d'un radical de la forme suivante :



Ce phénomène a aussi été observé lors de la destruction thermique de résines époxydes avec un atome traceur de carbone quaternaire <sup>(90)</sup>.

Les radicaux méthyliques ainsi formés peuvent réagir avec les protons ou entre eux suivant les réactions:



#### 3.3.1.4. Conclusions

1. Il est probable que l'action des radiations ionisantes sur les résines époxydes est analogue à l'action des durcisseurs chimiques, dans le sens qu'elles ouvrent des anneaux époxydes et causent la formation de groupes hydroxyles.
2. On peut considérer l'exposition aux rayonnements nucléaires comme une pyrolyse à basse température <sup>(91-95)</sup>.

### 3.3.2. Résines durcies

#### 3.3.2.1. Etude expérimentale

Les spectres infrarouges et l'analyse des masses des résines époxydes durcies ont été l'objet de mesures avant et après irradiation afin d'obtenir une idée des changements de structure moléculaire dus à l'irradiation. Les mesures après irradiation ont été prises sur des échantillons complètement endommagés. Les spectres infrarouges ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre type Perkin-Elmer modèle 221 dans la région 2,5 - 15  $\mu$ . Le NaCl a été choisi comme matériau du prisme et les mesures ont été faites dans des suspensions de paraffine. L'analyse de masse a été faite au moyen d'un analyseur de gaz AEI type MS 10. Le taux de dégazage est déterminé en mesurant l'augmentation de la pression à volume constant.

Les irradiations ont été faites dans le réacteur nucléaire "ASTRA" position 1, dans le vide et à température ambiante. Les résines étudiées sont les suivantes :

EPN + DADPS  
DGEBA/B + AP  
DGEBA + MDA +  $Al_2O_3$   
DGEBA + DDSA + BDMA + PoGl

#### 3.3.2.2. Résultats

##### 1. Spectres infrarouges

La plupart des spectres infrarouges sont pratiquement identiques à ceux des produits non-irradiés (spectres 2-4). Seulement quelques différences mineures ont été notées dans la résine "EPN + DADPS" : (spectre no. 1)

- disparition de la raie  $915\text{ cm}^{-1}$  (groupe époxyde);
- diminution d'intensité de la raie  $1.185\text{ cm}^{-1}$  (liaison éther),
- apparition du pic  $1.720\text{ cm}^{-1}$  (vibration de groupes carbonyles).

Il est à noter que les mesures et les irradiations de ces échantillons ont été répétées plusieurs fois. Des résultats similaires ont été obtenus par Mixer et al <sup>(61)</sup>.

##### 2. Analyse spectrométrique des masses

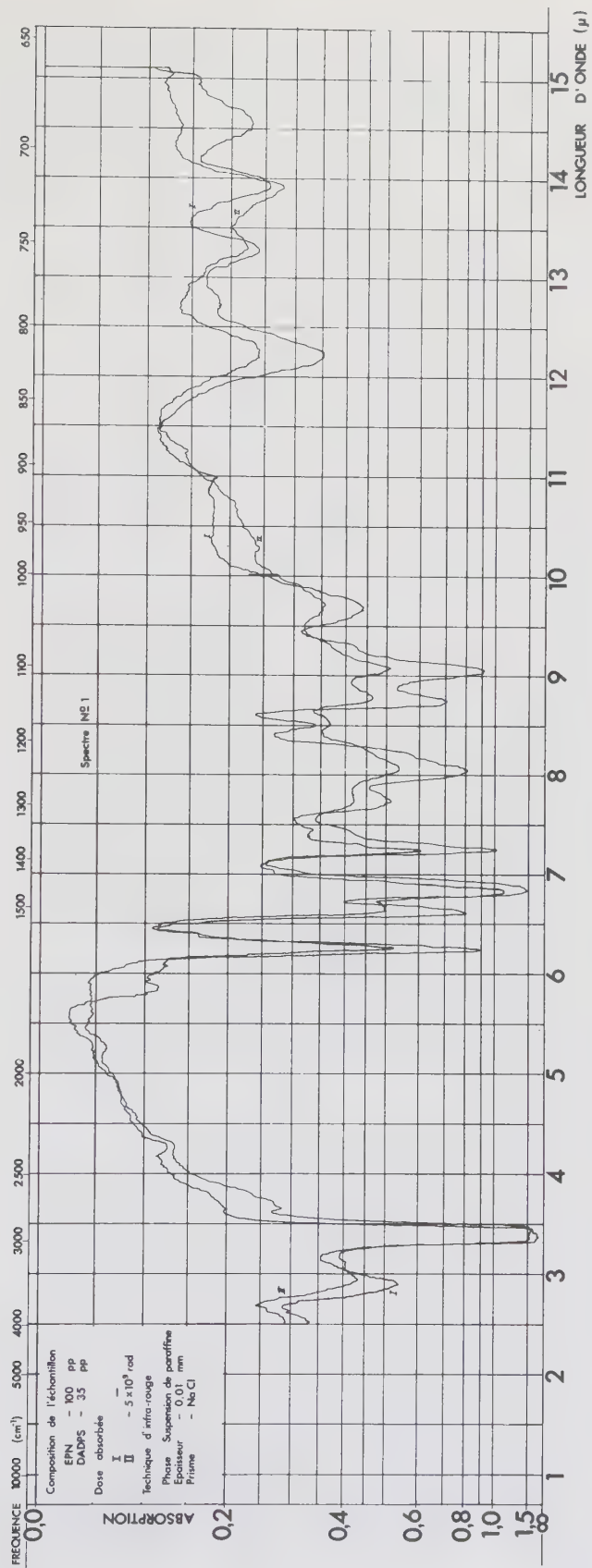
L'analyse des masses a montré que parmi les produits de décomposition gazeux l'hydrogène est le plus important ( $\sim 90\%$ ). Les autres composants sont  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  et  $H_2O$ . Le facteur  $G_{\text{Gaz}}$  varie entre  $10^{-2}$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  pour les résines époxydes irradiées jusqu'à  $5 \times 10^8$  rad.

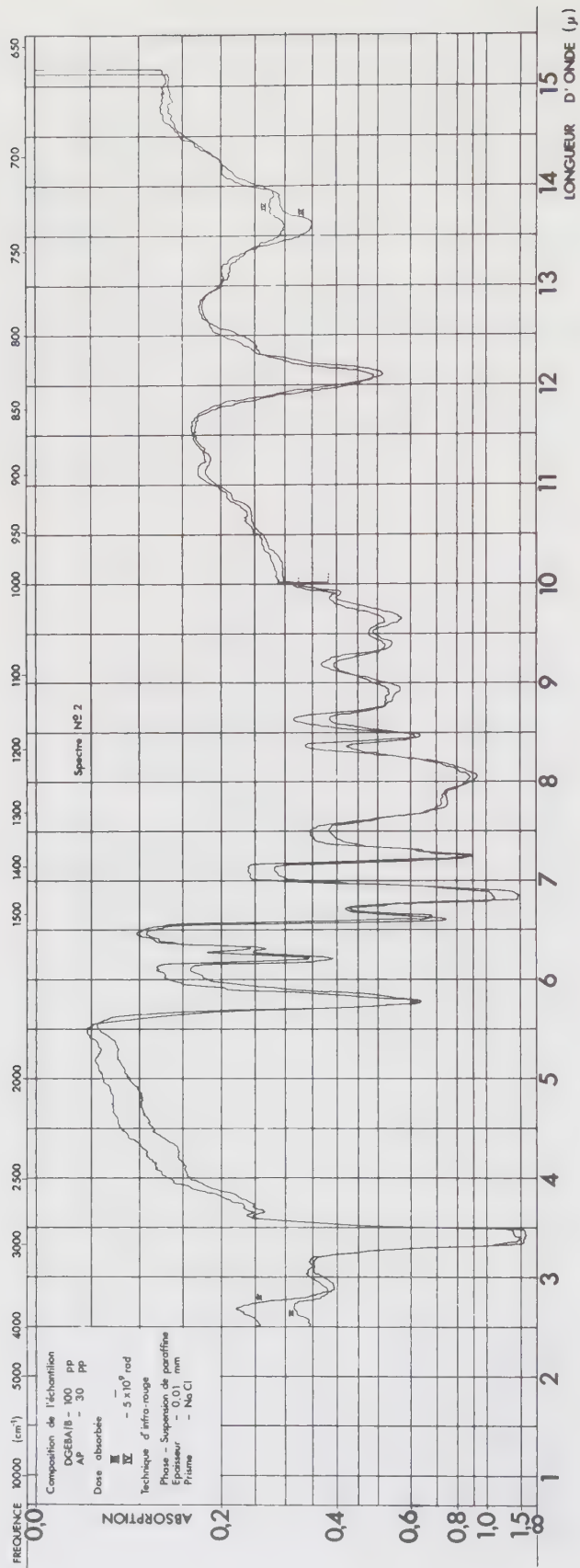
#### 3.3.2.3. Conclusions

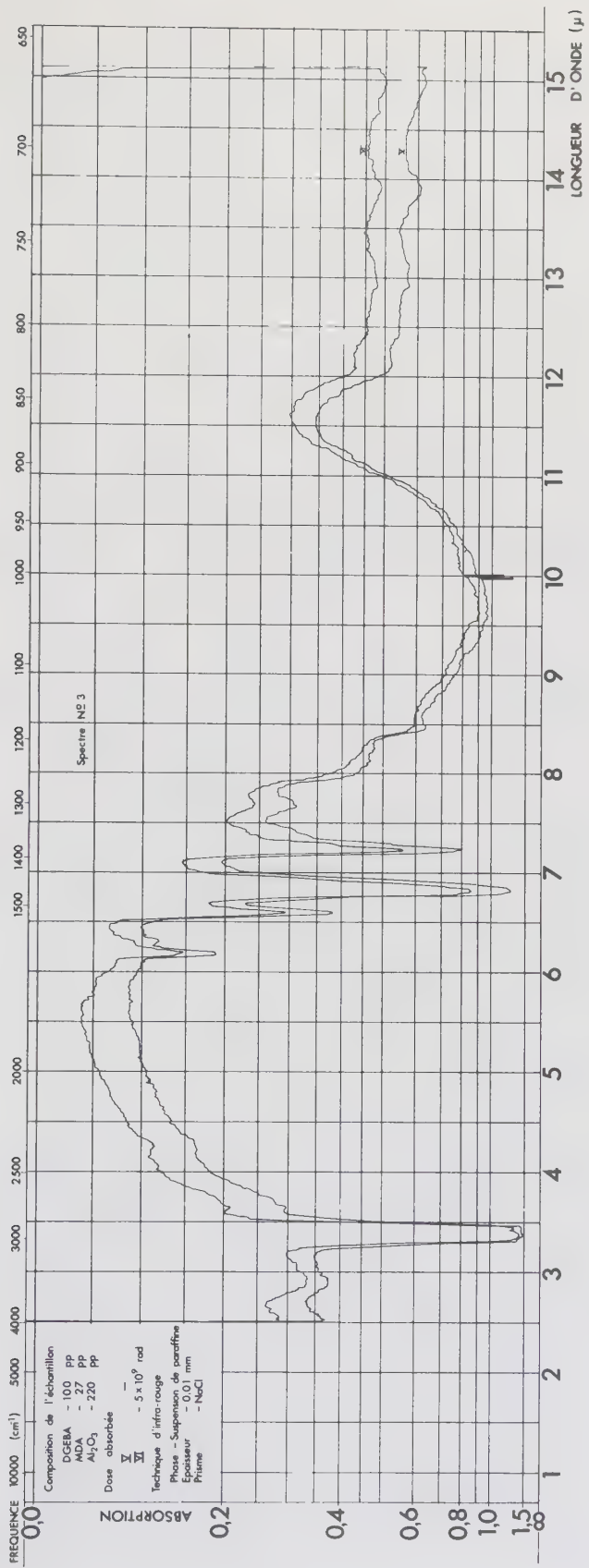
1. L'absence de changements dans le plupart des spectres (spectres 2-4), avant et après l'irradiation, peut s'expliquer par le fait que des changements minimes dans la

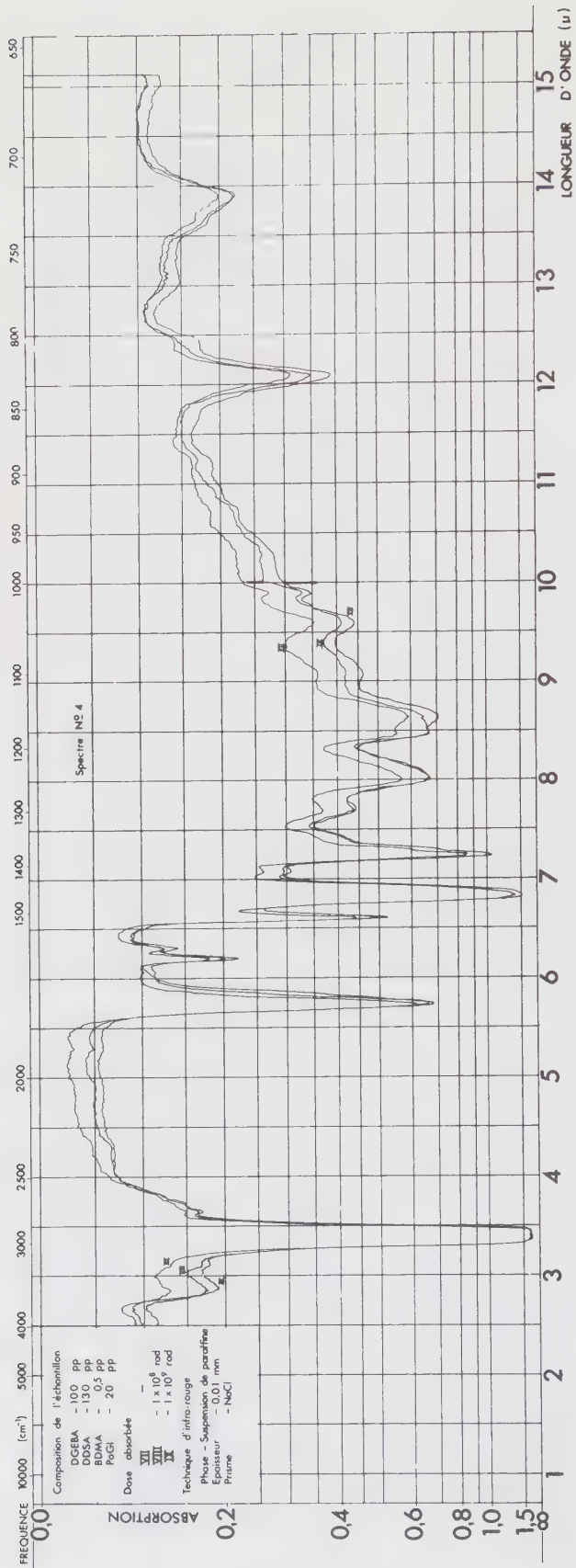
structure chimique peuvent entraîner des modifications marquées des propriétés mécaniques. Les changements mineurs dans le spectre No. 1 peuvent être expliqués par une post-polymérisation de groupes époxydes due à l'irradiation (voir par. 3.3.1.3).

2. La quantité de gaz formée pendant l'irradiation des résines époxydes est faible en comparaison avec d'autres polymères; par exemple, la valeur de  $G_{\text{Gaz}}$  pour le polyéthylène est d'environ 3. <sup>(94)</sup>.
3. La radiorésistance des résines époxydes peut s'expliquer par leur structure. Les radicaux formés dans les chaînes coupées peuvent probablement réagir entre eux en donnant de nouvelles structures aussi radio-résistantes que les premières. C'est vraisemblablement la raison pour laquelle la plupart des résines époxydes durcies sont encore très radiorésistantes jusqu'à  $10^9$  rad.









#### 4. PROPRIETES DES RESINES EPOXYDES AFFECTEES PAR LES RAYONNEMENTS

Par suite des modifications qui se produisent dans la composition chimique, la densité de réticulation, le poids moléculaire, etc., d'une résine époxyde irradiée, l'échantillon irradié présente une altération correspondante dans ses propriétés physiques.

##### 4.1. Propriétés mécaniques<sup>\*</sup>

###### 4.1.1. *Interprétation des résultats*

Certains des changements les plus spectaculaires qu'entraîne la radioexposition des résines époxydes affectent leurs propriétés mécaniques; par ailleurs, du point de vue de l'ingénieur, ces altérations sont souvent les plus importantes.

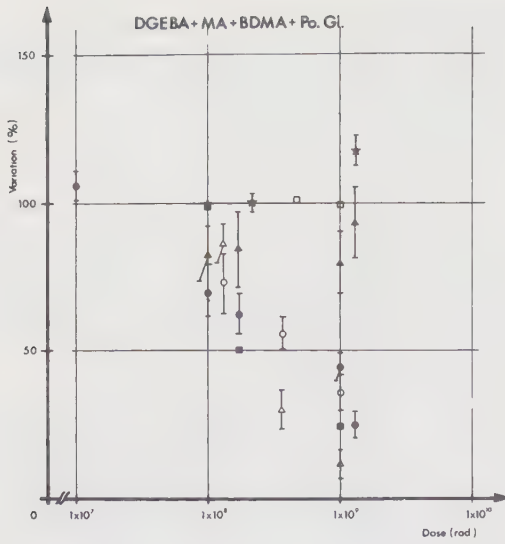
Les figures 4.1 à 4.7 montrent, sur des exemples de résines époxydes, la modification de différentes propriétés mécaniques en fonction de la dose absorbée. Tous les résultats sont exprimés en pourcentage des valeurs initiales, avec indication de la valeur moyenne et de la dispersion. Quelques photos (4.1 à 4.4) sont ajoutées pour mieux illustrer ce qui se passe au cours de l'irradiation.

On peut en déduire que

- une dose croissante affecte de différentes façons les propriétés mécaniques des résines époxydes, selon des schémas types;
- la résistance à la flexion, à la traction, à la chaleur et au choc de la plupart des résines commence par croître proportionnellement à la dose jusqu'à un maximum à partir duquel elle diminue à mesure qu'augmente la dose. L'accroissement initial a été attribué à la prédominance de la réticulation au cours de la première phase. Quand les liaisons transversales sont devenues suffisamment nombreuses pour que les segments de la chaîne se trouvent immobilisés, les ruptures de chaîne commencent à prédominer, ce qui explique la diminution de la résistance au cours de la seconde phase ;
- la flèche et l'allongement à la rupture décroissent rapidement et très uniformément à mesure que la dose augmente. On attribue ce résultat à la prédominance des phénomènes de réticulation dans ces résines;
- le module d'élasticité et la dureté ne sont presque pas affectés par l'irradiation;

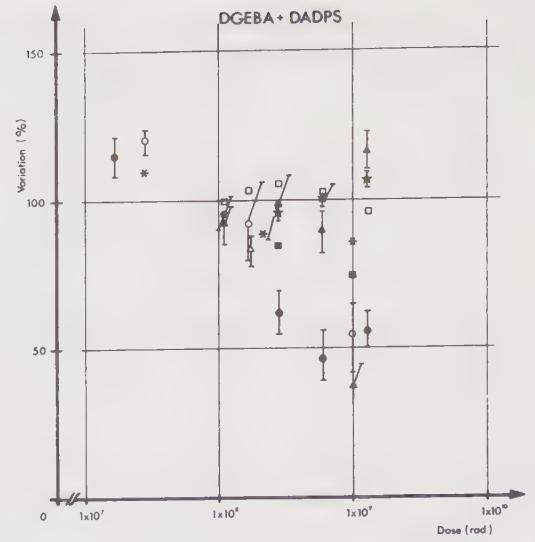
---

\* Toutes les irradiations ont été faites dans le réacteur nucléaire ASTRA.



Modifications des propriétés mécaniques du DGEBA+MA+BDMA+Po. Gl.  
en fonction des doses absorbées

|                                           |      |                      |
|-------------------------------------------|------|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | 12,3 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            | 6    | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 283  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Allongement à la rupture            | 2,5  | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  | 14   | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              | 87   | Shore D              |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    | 0,4  | %                    |
| ✱ 8 - Point de fléchissement à la chaleur |      |                      |

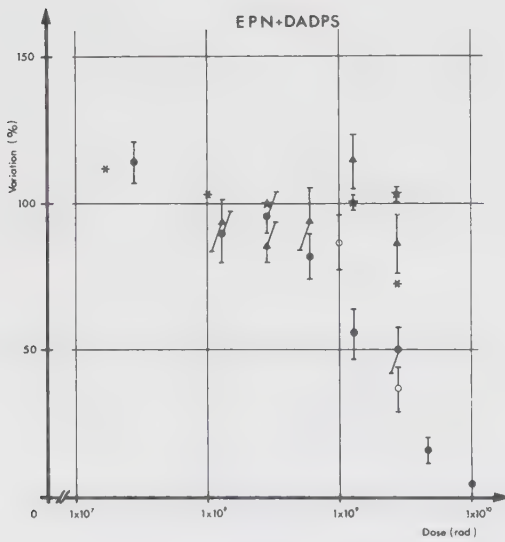


Modifications des propriétés mécaniques du DGEBA+DADPS  
en fonction des doses absorbées

|                                           |      |                      |
|-------------------------------------------|------|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | 15,6 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            | 6,8  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 221  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Allongement à la rupture            | 15   | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  | 88   | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              | 88   | Shore D              |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    | 0,8  | %                    |
| ✱ 8 - Point de fléchissement à la chaleur | 185  | °C                   |

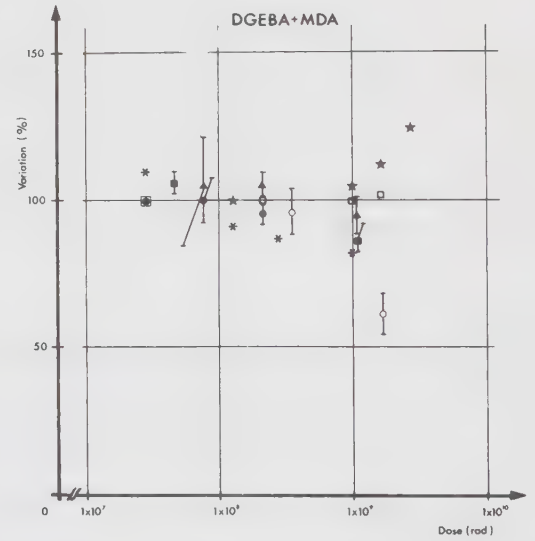
FIG.4.1

FIG.4.2



Modifications des propriétés mécaniques du EPN+DADPS  
en fonction des doses absorbées

|                                           |      |                      |
|-------------------------------------------|------|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | 14,5 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            | 9,1  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 245  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Allongement à la rupture            |      | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  |      | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              |      | Shore D              |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    | 0,5  | %                    |
| ✱ 8 - Point de fléchissement à la chaleur | 216  | °C                   |

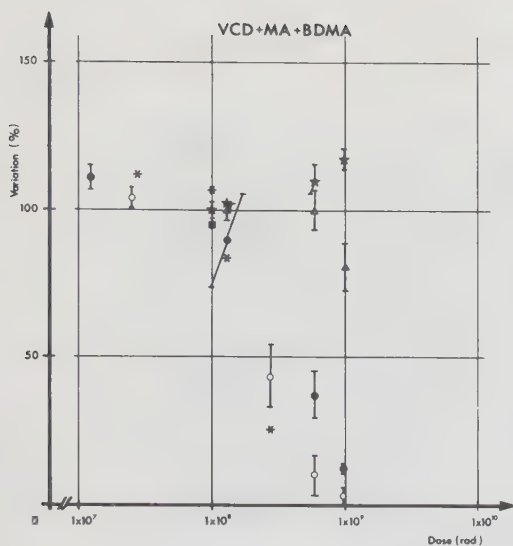


Modifications des propriétés mécaniques du DGEBA+MDA  
en fonction des doses absorbées

|                                           |     |                      |
|-------------------------------------------|-----|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | 17  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            | 7,2 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 325 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Allongement à la rupture            |     | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  | 25  | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              | 86  | Shore D              |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    | 0,6 | %                    |
| ✱ 8 - Point de fléchissement à la chaleur | 158 | °C                   |

FIG.4.3

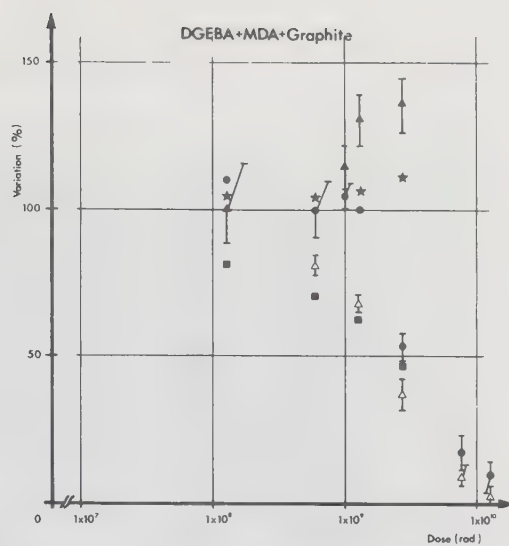
FIG.4.4



Modifications des propriétés mécaniques du VCD+MA+BDMA en fonction des doses absorbées

|                                           |     |                      |
|-------------------------------------------|-----|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | 4,8 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            | 2,7 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 250 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Allongement à la rupture            |     | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  | 2,6 | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              |     |                      |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    | 0,8 | %                    |
| * 8 - Point de fléchissement à la chaleur | 186 | °C                   |

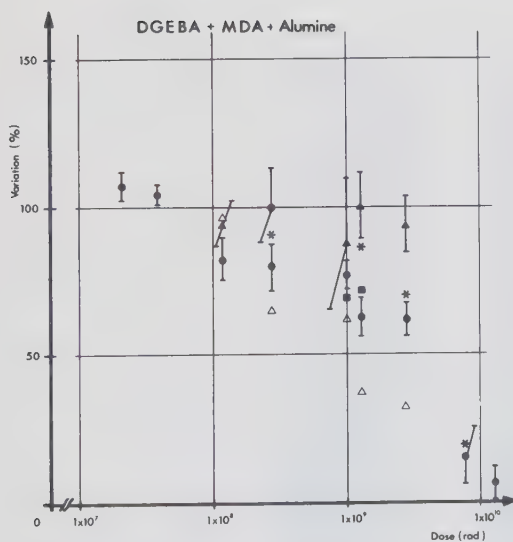
FIG. 4.5



Modifications des propriétés mécaniques du DGEBA+MDA+Graphite en fonction des doses absorbées

|                                           |      |                      |
|-------------------------------------------|------|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | Δ,3  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            |      | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 423  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Flèche                              | 2,8  | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  | Δ,8  | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              |      |                      |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    | 0,11 | %                    |
| * 8 - Point de fléchissement à la chaleur |      |                      |

FIG. 4.6

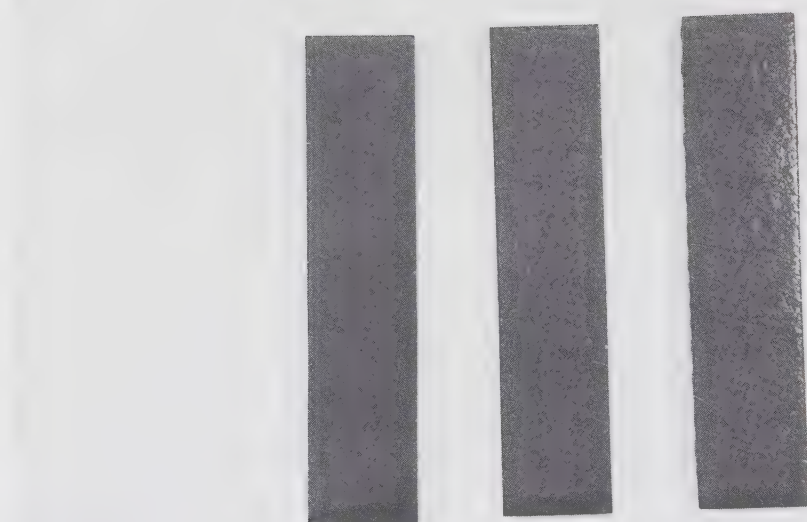


Modifications des propriétés mécaniques du DGEBA+MDA+Alumine en fonction des doses absorbées

|                                           |      |                      |
|-------------------------------------------|------|----------------------|
| ● 1 - Résistance à la flexion             | 11,4 | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ○ 2 - Résistance à la traction            |      | kg/mm <sup>2</sup>   |
| ▲ 3 - Module d'élasticité                 | 541  | kg/mm <sup>2</sup>   |
| △ 4 - Flèche                              | 2,1  | mm                   |
| ■ 5 - Résistance au choc                  | 7    | kg-m/cm <sup>2</sup> |
| □ 6 - Dureté                              |      |                      |
| ★ 7 - Absorption d'eau - 25°C, 4 jours    |      | %                    |
| * 8 - Point de fléchissement à la chaleur | 152  | °C                   |

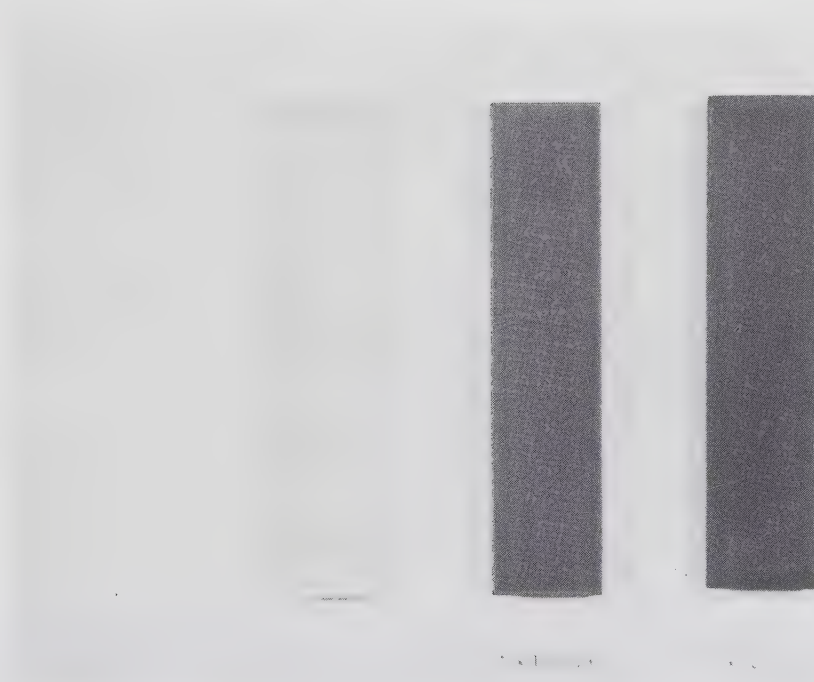
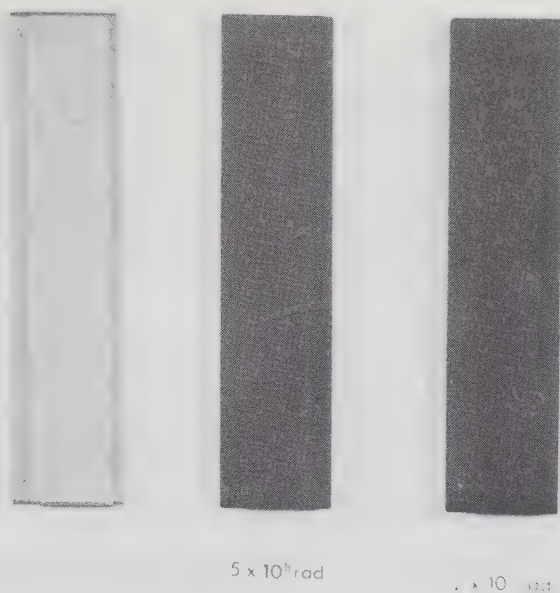
FIG. 4.7

Photographie 4.1 : Changement d'aspect de DGEBA + DADPS en fonction de la dose absorbée.



Photographie 4.2 : Changement d'aspect de VCD + MA + BDMA en fonction de la dose absorbée.

Photographie 4.3 : Changement d'aspect de EPN + DADPS en fonction de la dose absorbée.



Photographie 4.4 : Changement d'aspect de DGEBA + MDA en fonction de la dose absorbée.

- l'absorption d'eau augmente progressivement avec la dose absorbée, et cette augmentation est prononcée dès l'instant où les autres propriétés mécaniques sont attaquées; la matière est devenue poreuse (photographies 4.1 - 4.2);
- pour des doses suffisamment fortes, la présence de gaz crée dans la substance des tensions internes qui peuvent sensiblement contribuer à la détérioration des propriétés mécaniques (photographies 4.1 - 4.2);
- d'une manière générale, on peut conclure de ces figures que les résines époxydes sont très radiorésistantes <sup>\*)</sup> par comparaison avec d'autres polymères <sup>(95)</sup>; elles ne sont presque jamais attaquées aux doses inférieures ou égale à  $1.10^8$  rad.

#### 4.1.2. Mesures

Tous les essais ont été faits en application des normes VSM, ASTM et DIN <sup>\*\*)</sup> , mais modifiées de manière à s'adapter aux résines époxydes irradiées.

##### 1. Essai de flexion (ASTM-D 790-61)

L'essai est effectué au moyen d'un tensiomètre muni d'un dispositif de mesure de la déviation. Pour obtenir des résultats reproductibles, le poinçon doit descendre à une vitesse constante de l'ordre de 2 mm/mn.

Le module d'élasticité est calculé au moyen de la formule suivante :

$$E = \frac{m \cdot L^3}{4 \cdot w \cdot t^3} \quad (\text{kg. force} \times \text{cm}^{-2})$$

où L : distance entre les appuis (7.5 cm)

w : largeur de l'éprouvette (2,0 cm)

t : épaisseur de l'éprouvette (0.6 cm)

m : pente à l'origine de la tangente à la courbe charge-flèche (kilogrammes par centimètre.)

La résistance à la flexion S (en kilogrammes par centimètre carré) est calculée au moyen de la formule suivante :

---

<sup>\*)</sup> Par définition, la radiosensibilité d'une substance à un rayonnement ionisant est mesurée par la dose de ce rayonnement qui entraîne la détérioration, à 50% de sa valeur initiale, d'au moins un paramètre physique de cette substance.

<sup>\*\*)</sup>   
VSM : Normen des Vereins Schweizerischer Maschinenindustrieller  
ASTM : American Society for Testing and Materials  
DIN : Deutsche Industrie Normen.

$$S = \frac{3}{2} \frac{P_b \cdot L}{w \cdot t^2}$$

où  $P_b$  est la charge à la rupture (en kilogrammes).

## 2. Essai de traction (D 638 - 61 T)

L'essai est effectué à  $20^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ . La largeur moyenne et l'épaisseur moyenne de la zone amincie de l'échantillon sont déterminées avec une précision de 0,03 mm. L'échantillon a ses extrémités élargies, tenues dans les mâchoires, et son axe principal est dans la direction de la traction. L'échantillon est étiré en écartant les mâchoires à une vitesse pratiquement constante, telle que la rupture se produit entre 1 et 2 min. La charge à la rupture est proche à 1% près de la valeur vraie. La résistance à la traction de l'échantillon est calculée à partir de la charge à la rupture et de la section initiale de l'échantillon.

## 3. Essai d'allongement à la rupture (D 638 - 61 T)

Sur la partie amincie de l'échantillon sont tracés deux repères parallèles, distants de 25 mm. Le produit de marquage ne devra pas avoir d'effet sur le matériau et les repères seront aussi étroits que possibles. L'utilisation d'un marqueur à lames imprimantes parallèles est recommandée, mais il faut s'assurer que le marqueur n'abîme pas l'échantillon.

L'échantillon est monté sur la machine et essayé comme pour l'essai de traction. La charge à la rupture et la distance entre les lignes de référence à la rupture sont notées. La distance entre les lignes de référence est mesurée avec une précision de  $\pm 5\%$ . L'échantillon rompu en dehors des lignes de référence est rejeté.

## 4. Essai de flexion par choc (VSM 77.105)

On a utilisé le mouton-pendule Charpy. L'éprouvette, appuyée sur ses deux extrémités, est frappée en son milieu par la masse du pendule. Les éprouvettes sont des barrettes de  $60 \times 10 \times 4$  mm ayant des arêtes intactes et des faces exemptes de rayures.

La résistance à la flexion par choc  $a_k$  est le quotient du travail  $A_s$  fourni pour briser l'éprouvette, par la section  $F_0$  de cette dernière mesurée avec une précision de 0,03 mm:

$$a_k = \frac{A_s}{F_0} \text{ kg cm/cm}^2 .$$

## 5. Dureté (DIN 53.505)

L'essai est effectué au moyen d'un duromètre type shore D. Les éprouvettes sont des disques de 30 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. On mesure 5 points différents

en appliquant la même pression pendant 3 s.

#### 6. Essai de fléchissement à la chaleur (ASTM D648 - 56)

Le principe de cet essai est de déterminer la température pour une déflexion de l'éprouvette de 0,25 mm; l'éprouvette est chauffée dans un bain d'huile minérale à raison d'une augmentation de 2°C/mm, et soumise en même temps à une charge de 500 g en son milieu.

Les éprouvettes ont les dimensions suivantes :

120 × 12 × 6 mm mesuré avec une précision de 0,03 mm.

#### 7. Essai d'absorption d'eau (ASTM D570 - 59)

Les échantillons ont la forme d'un disque de 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur mesuré avec une précision de 0,03 mm. Ils sont pesés, avant et après immersion dans de l'eau à 25°C pendant 4 jours, au moyen d'une balance analytique.

#### 4.2. Caractéristiques optiques

Sous l'effet du rayonnement, toutes les résines époxydes subissent des changements de couleur. Elles virent au brun ou brun noir en fonction de la dose absorbée (photos 4.1 - 4.4). La dose minimum à laquelle le changement de couleur devient perceptible est très variable et dépend de la composition chimique de la résine.

L'origine de la coloration ou des bandes d'absorption optique est probablement due à deux causes:

- a) l'absorption due à la formation des doubles liaisons au sein des molécules (96) comme c'est le cas avec d'autres polymères irradiés (97) (98).
- b) l'absorption due à la présence de centres radicalaires, l'électron non apparié se comportant comme un centre coloré, analogue à ceux qu'on peut produire dans les halogénures alcalins (99) (100) et détectable par résonance paramagnétique électronique (101). Les photographies 4.1 - 4.4 représentent la coloration de différentes résines époxydes irradiées.

#### 4.3. Caractéristiques électriques

Les propriétés électriques principales déterminant le comportement d'une résine époxyde comme isolant sont la conductivité électrique et la rigidité diélectrique. Ces propriétés dépendent de :

- la structure chimique
- la densité de réticulation

- nombre et la mobilité des porteurs de charges libres ;
- le nombre des électrons captifs et la distribution de l'énergie aux endroits où ils se trouvent etc.

On conçoit que les charges libres (ions et électrons) produites par radio-exposition peuvent changer les propriétés électriques, surtout pendant et immédiatement après l'irradiation; mais cet effet est de nature transitoire.

Quant aux radicaux, leur activité chimique, en particulier leur avidité à se recombinaison entre eux, est telle que si deux radicaux sont créés sur des chaînes voisines, ils tendent à se neutraliser, en formant une réticulation ou bien une liaison non saturée et du gaz. Ces modifications structurales dans la résine altèrent le nombre et la mobilité des porteurs de charges, de sorte qu'elles affectent les propriétés électriques; cet effet est de nature permanente.

#### *4.3.1. Modifications transitoires*

Un des principaux effets transitoires très caractéristique et prononcé est la diminution considérable de la résistivité volumétrique dans la résine pendant et immédiatement après irradiation.

La figure 4.8 représente la variation de la résistivité volumétrique de la résine DGEBA en fonction du temps après irradiation, à la température ambiante, dans une source de Cobalt d'intensité  $2 \times 10^6$  rad/h. Ces mesures sont faites à peu près 15 minutes après l'irradiation.

D'après ces résultats, on voit que :

- la résistivité augmente encore énormément après la mesure;
- la valeur initiale ( $3.10^{16} \Omega \text{ cm}$ ) se retrouve presque toujours 24 h après l'irradiation;
- des valeurs inférieures à  $5.10^{14} \Omega \text{ cm}$  sont observées au début de la mesure.

La conductivité électrique que l'on observe 15 minutes après l'irradiation est sans doute en rapport avec les électrons et ions mobiles créés par le rayonnement absorbé. On attribue la persistance de l'effet longtemps après la radioexposition au fait qu'une partie de ces électrons se trouvent piégés en des endroits de moindre potentiel. Ces électrons s'échappent peu à peu pour rejoindre les cations de charge contraire.

La figure 4.8 nous montre aussi que la résistivité volumétrique est plus grande que la valeur initiale pour les résines irradiées à doses faibles. On constate, par exemple, que 24 heures après l'irradiation, la résistivité volumétrique, pour une résine durcie pendant 5 heures à  $80^\circ\text{C}$ , est de l'ordre de  $7.10^{16} \Omega \text{ cm}$ . Ce phénomène est probablement dû

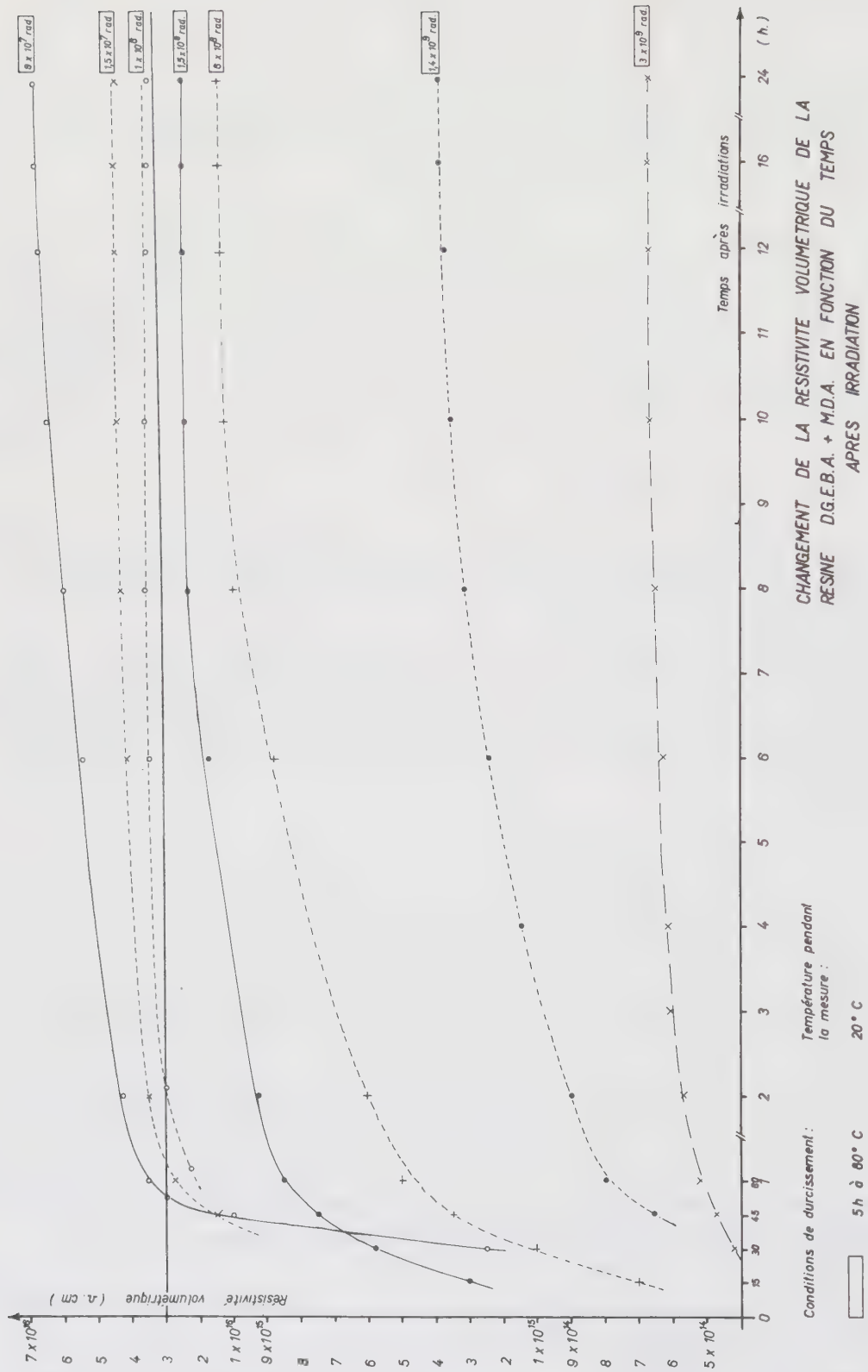


Fig: 4.8

à un post-durcissement de la résine. Pour les résines irradiées aux doses auxquelles les propriétés mécaniques se dégradent  $3.10^9$  rad, la résistivité volumétrique n'atteint plus la valeur initiale; néanmoins on constate toujours que la résistivité mesurée 15 minutes après l'irradiation est toujours inférieure à celle mesurée un peu plus tard.

Des phénomènes analogues sont constatés pour la rigidité diélectrique. Environ 15 minutes après l'irradiation, la valeur est inférieure à la valeur initiale. La diminution d'environ 20% est rapportée à la conductivité rémanente créée par le rayonnement. Des mesures faites un peu plus tard donnent des valeurs égales, inférieures ou supérieures à la valeur initiale selon la dose absorbée par la résine (tableau 4.1).

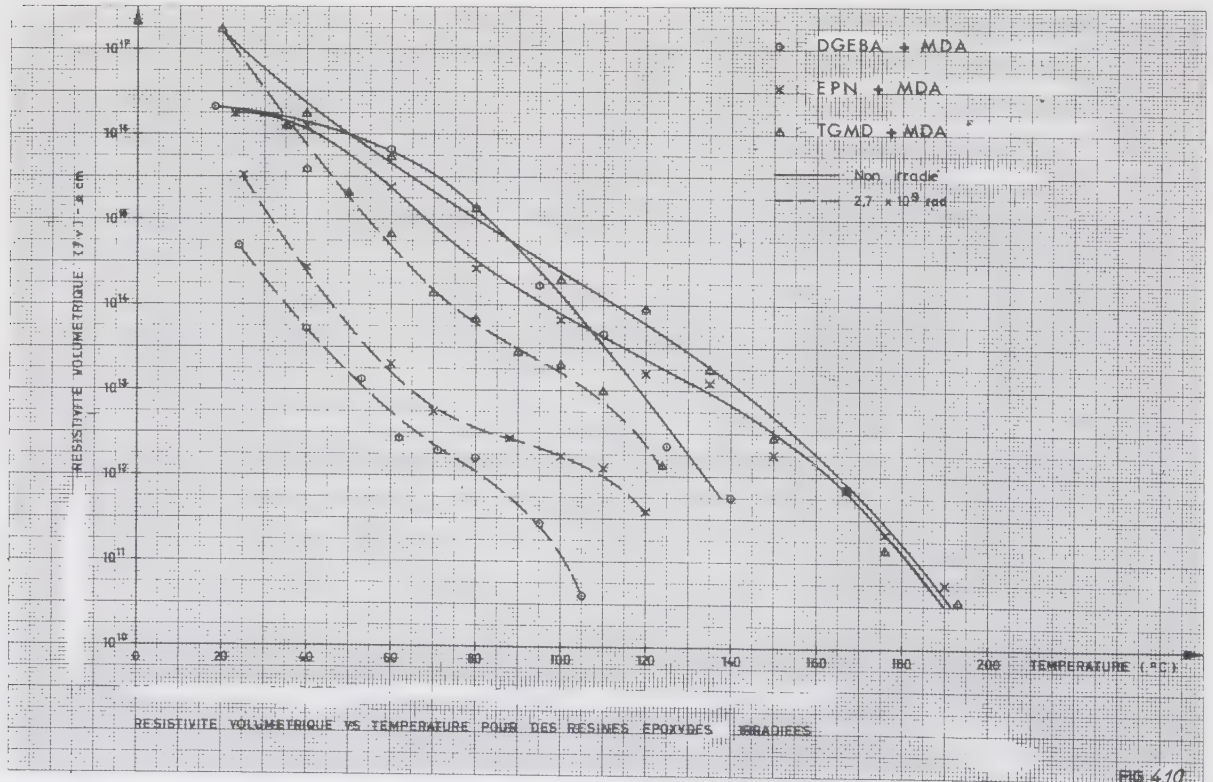
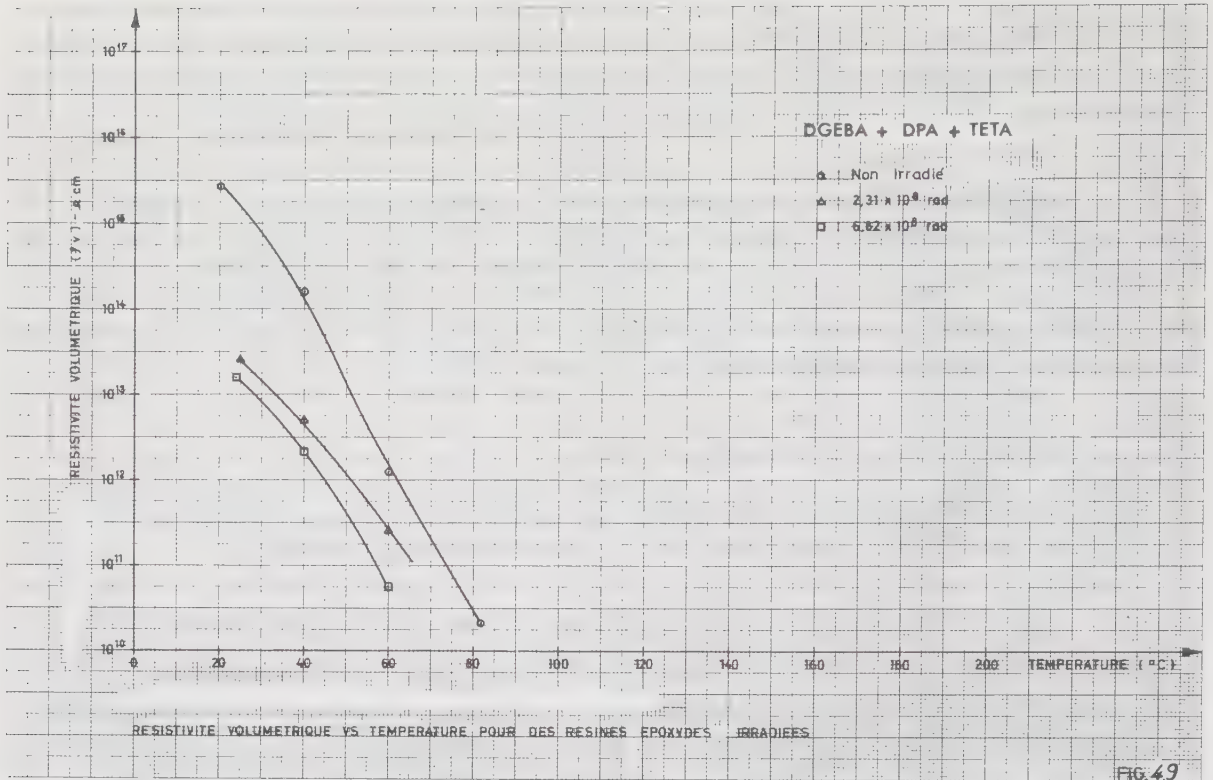
#### 4.3.2. Modifications permanentes

Les changements permanents sont mesurés par la différence entre les propriétés mesurées avant et longtemps après l'irradiation dans le réacteur nucléaire ASTRA.

Aux doses d'irradiation élevées, l'ionisation et l'excitation de la résine époxyde soumise au bombardement entraînent une série de modifications chimiques complexes qui se traduisent par des altérations permanentes dans la résine. On peut s'attendre également à une détérioration permanente de certaines de ses propriétés, telles que la résistivité volumétrique et la rigidité diélectrique. Ces effets sont très importants puisqu'ils déterminent la durée d'utilisation d'une résine comme isolant.

##### 4.3.2.1. Resistivité volumétrique

- Toutes les courbes des figures 4.9 - 4.11 montrent une décroissance en fonction de la dose absorbée, à la température ambiante, et en fonction de la température. Il est bien connu que des constituants avec un poids moléculaire relativement faible sont formés pendant la radioexposition à des doses élevées. Ces corps, une fois porteurs de charge, peuvent se déplacer plus facilement dans la résine qu'un corps de structure tridimensionnelle. En outre, une augmentation de la température accroît l'énergie disponible et facilite le déplacement des porteurs de charge, ce qui cause un accroissement de la conductivité des résines époxydes.
- La résistivité à la température ambiante des résines époxydes non irradiées est de l'ordre de  $10^{16}$  ohm cm. On ne note que de faibles variations, à  $2.10^9$  rad et à la température ambiante, pour les systèmes mécaniquement les plus résistants aux radiations (figures 4.10 et 4.11).
- La résine DGEBA-DBP-TETA est sensible aux radiations sous les conditions atmosphériques, et a seulement une résistivité de  $10^{13}$  ohm cm à  $6,8.10^8$  rad. Il est à noter que cette résine a aussi une faible résistance à l'irradiation au point de vue de ses propriétés mécaniques.



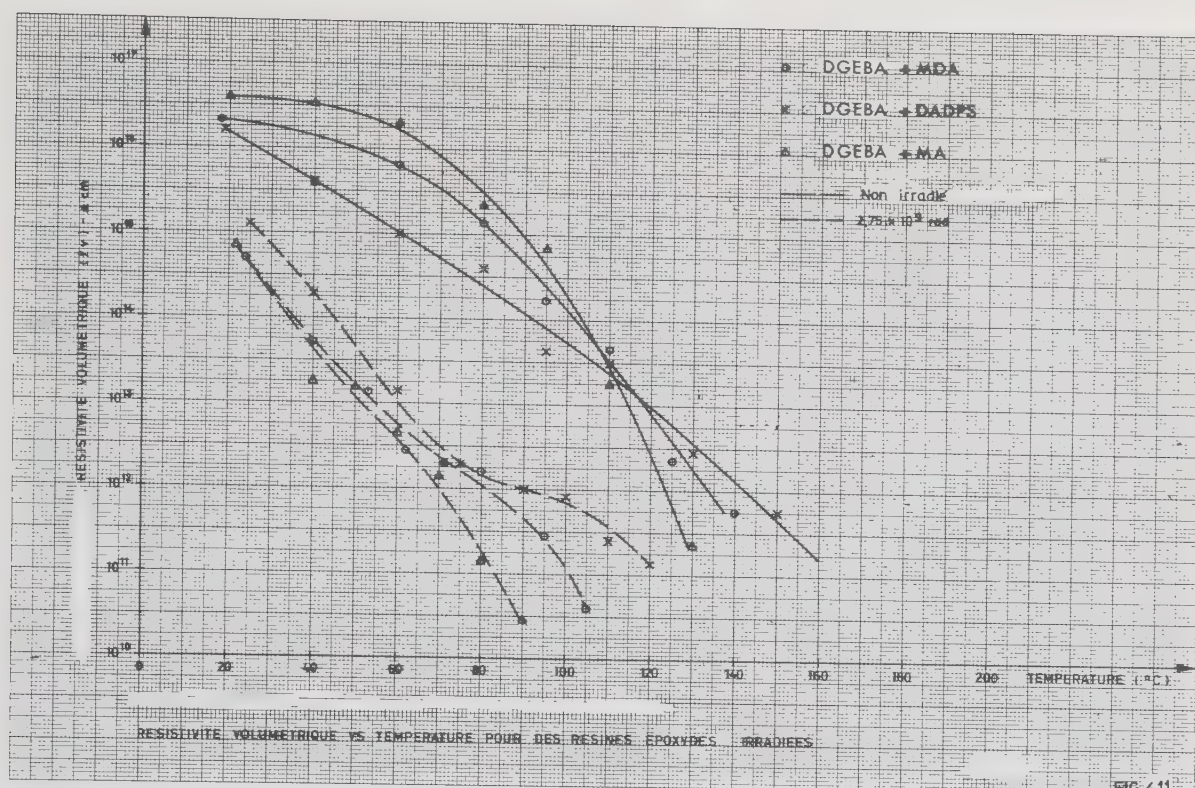


FIG 4.11

- La résine DGEBA durcie avec des amines aromatiques ou anhydrides donne sensiblement les mêmes résultats.

#### 4.3.2.2. Rigidité diélectrique (tableau 4.2)

- On observe en général, une diminution de la rigidité diélectrique en fonction de la dose absorbée. L'augmentation observée aux doses faibles avec la résine TGMD + MDA concorde bien avec l'observation que cette résine montre une polymérisation supplémentaire sous irradiation. Les molécules plus grosses engendrées par l'irradiation supportent de plus grandes différences de potentiel que les molécules plus petites obtenues par les procédés normaux de durcissement.
- Toutes les résines durcies aux températures élevées possèdent encore 90% de leur valeur initiale à  $1.10^9$  rad. La résine DGEBA-DBP-TETA, durcie à température ambiante, ne conserve que 84% de sa valeur initiale à  $6,8.10^8$  rad. A  $1.10^9$  rad elle est mécaniquement très endommagée et sa rigidité diélectrique ne peut être mesurée.

#### 4.3.3. Mesures

Tous les essais ont été faits en application des normes ASTM, modifiées de manière à s'adapter aux résines époxydes irradiées.

##### 1. Résistivité volumétrique (ASTM, D 257-61)

Les mesures ont été faites sous une pression atmosphérique de 740 mm de Hg et à 45% d'humidité.

Un pont megohm a été utilisé pour les mesures de conductivité sous une tension continue de 1.000 V.

Les échantillons diélectriques pour l'étude de la résistivité volumétrique avaient la forme de feuilles de 150 mm × 150 mm × 2 mm avec une surface effective de 80 cm<sup>2</sup>. L'épaisseur étant toujours mesurée au 0,01 mm, les échantillons ont été nettoyés mécaniquement et chimiquement avant le test et quatre échantillons ont été utilisés pour chaque niveau de radiation.

La résistivité volumétrique est déterminée en fonction de la température. La méthode utilisée est une montée de température par paliers (15°C en 30 minutes) jusqu'au point de claquage.

Comme la résistivité volumétrique d'une résine époxyde augmente avec le temps pour un champ électrique donné, les mesures n'ont pas été relevées au delà d'une minute sous tension. La dispersion de ces mesures de résistivité volumétrique est de l'ordre de 10%.

## 2. Rigidité diélectrique (ASTM, 149 - 61)

Les mesures ont été faites à température ambiante (22 à 26°C) sous une pression atmosphérique normale (740 mmHg) et avec une fréquence de 50 Hz, les échantillons à tester étant immergés dans de l'huile de transformateur pour éviter les claquages en surface.

On utilise la méthode de l'augmentation de la tension par paliers à raison de 2 Kv/mm jusqu'à ce que le claquage se produise; un voltmètre électrostatique sert comme instrument de mesure. Les électrodes d'acier sont des sphères de 50 mm de diamètre et s'appuient sur les grandes faces de l'échantillon. Une des électrodes est fixe et l'autre peut être ajustée par un ressort permettant de régler la pression.

Ces tests ont été réalisés avec des échantillons en feuilles de 150 mm × 150 mm × 2 mm. L'épaisseur a été mesurée au 0,01 mm puisque cette dimension est très importante pour le calcul de la rigidité diélectrique à partir de la mesure de la tension de rupture.

Aucune attention spéciale n'a été accordée à la préparation de l'échantillon et on a utilisé quatre spécimens pour chaque niveau de radiation. La dispersion des mesures est aux environs de 8%.

Tableau 4.1

Changement de la rigidité diélectrique (kv/mm) de la  
résine DGEBA + MDA en fonction du temps après irradiation

|                           | Conditions de durcissement:<br>5 h 80°C |            |            |
|---------------------------|-----------------------------------------|------------|------------|
|                           | 15 mn                                   | 1 h        | 8 h        |
| non irradié               | 21,2 ± 0,8                              | 21,2 ± 0,8 | 21,2 ± 0,8 |
| 2,5 · 10 <sup>8</sup> rad | < 15                                    | 20,1 ± 0,8 | 22,8 ± 0,8 |
| 1 · 10 <sup>9</sup> rad   | < 15                                    | 16,2 ± 0,8 | 17,7 ± 0,8 |

Tableau 4.2 : Rigidité diélectrique

| Composition de la résine                                                      | Rigidité diélectrique (kV/mm) vs dose (rad) |                     |                      |                    |                        |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
|                                                                               | -                                           | $2,31 \times 10^8$  | $5,61 \times 10^8$   | $6,82 \times 10^8$ | $1,21 \times 10^9$     | $1,24 \times 10^9$ |
| 1) DGEBA + MDA                                                                | $21,2 \pm 0,8$                              |                     |                      |                    | $17,7 \pm 0,8(83,5)^*$ | $16,1 \pm 0,8(76)$ |
| 2) DGEBA + DADPS                                                              | 21,4 "                                      |                     |                      |                    | 18,5 " (86,5)          | 17,5 " (82)        |
| 3) DGEBA + MA                                                                 | 19,0 "                                      |                     |                      |                    | 18,2 " (96)            | 17,8 " (93,5)      |
| 4) DGEBA/B + AP                                                               | 18,1 "                                      |                     |                      |                    | 17,4 " (96)            | 14,5 " (80)        |
| 5) DGEBA + DPA + TETA                                                         | 19,6 "                                      | $19,5 \pm 0,8(100)$ |                      | $16,5 \pm 0,8(84)$ | 0                      |                    |
| 6) EPN + MA + BDMA                                                            | 22,5 "                                      |                     | $21,0 \pm 0,8(93,5)$ |                    |                        | $20,0 \pm 0,8(89)$ |
| 7) EPN + MDA                                                                  | 19,1 "                                      |                     | 20,0 " (105)         |                    |                        | 18,5 " (97)        |
| 8) TGMD + MA + BDMA                                                           | 20,1 "                                      |                     | 18,7 " (93,5)        |                    |                        | 18,0 " (90)        |
| 9) TGMD + MDA                                                                 | 23,4 "                                      |                     | 23,3 " (100)         |                    |                        | 25,2 " (108)       |
| *Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage de la valeur initiale |                                             |                     |                      |                    |                        |                    |

## 5. FACTEURS QUI INFLUENCENT LES EFFETS D'IRRADIATION

L'étude expérimentale de l'irradiation des résines époxydes permet de déduire que la radorésistance de ces résines dépend notamment

- 1) de la structure moléculaire et force de liaison;
- 2) de la composition chimique et
- 3) des conditions d'irradiation.

### 5.1. Structure moléculaire et force de liaison

L'influence de la structure moléculaire et de la force de liaison découle du fait que l'énergie d'irradiation est absorbée et dissipée dans un volume donné plutôt qu'au point même de l'impact. Dans les résines, l'énergie se répartit le long d'un segment déterminé de molécules.

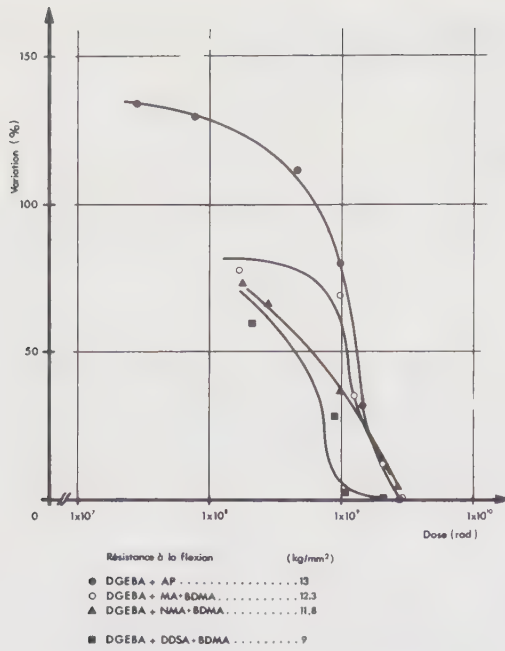
- i) Les résines époxydes de structure aromatique sont plus résistantes que les aliphatiques. Voir figures 5.1 - 5.2 et comparer aussi 5.3. avec 5.4 et 5.5. Ce phénomène a aussi été observé dans l'étude de la résonance magnétique électronique <sup>(102)</sup> des résines époxydes irradiées. On a pu constater que la concentration de porteurs de charge mobiles est plus élevée dans les résines aliphatiques. Les molécules dans les anneaux aromatiques sont dispersées d'une manière homogène et sont très radorésistantes (fig. 5.6). Des résines plus résistantes semblent obtenues lorsque sur la chaîne les groupes aromatiques alternent avec environ 6 atomes (figs. 5.7 - 5.8). Par exemple DGA + MPDA.

A proximité des anneaux aromatiques, la stabilité d'une chaîne sous l'impact d'une particule nucléaire ou d'un rayonnement provient du fait que a) l'énergie reçue par irradiation se déplace le long de la chaîne et que b) l'anneau aromatique absorbe l'énergie acquise en passant par des structures de résonance. L'énergie de résonance <sup>\*)</sup> d'un noyau benzénique est telle que l'énergie de vibration-rotation qui lui est communiquée au moment de l'impact est dissipée en chaleur, sans causer des ruptures de liaisons chimiques dans la molécule. Les molécules qui possèdent la plus grande énergie de résonance sont les plus radorésistantes.

Les résines aliphatiques ne possèdent pas ce caractère de résonance, c'est ainsi que s'explique le fait qu'elles sont moins résistantes que les aromatiques. En outre, les liaisons chimiques entre les atomes de carbone dans les molécules aromatiques sont plus solides qu'entre les atomes de carbone et d'hydrogène, l'inverse est vrai des chaînes aliphatiques <sup>(103)</sup>. Le résultat est que dans les aliphatiques,

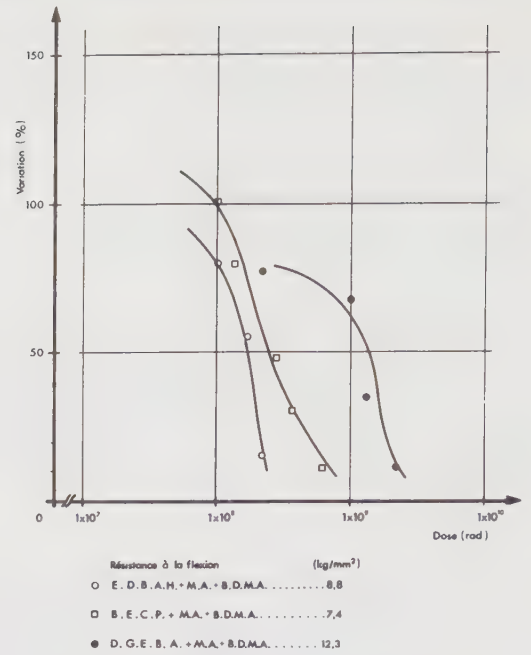
---

<sup>\*)</sup> S'il est possible d'établir deux ou plusieurs structures électroniques de la molécule pour des énergies presque identiques, cela signifie que cette molécule possède également une structure intermédiaire d'une énergie inférieure aux structures établies. Ce facteur supplémentaire de stabilité s'appelle énergie de résonance.



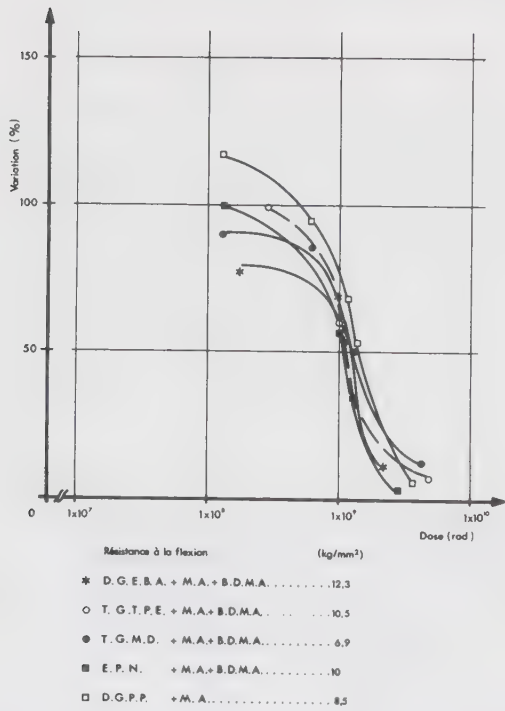
L'effet de différents durcisseurs sur la résistance des résines époxydes classiques à l'irradiation

FIG. 5.2



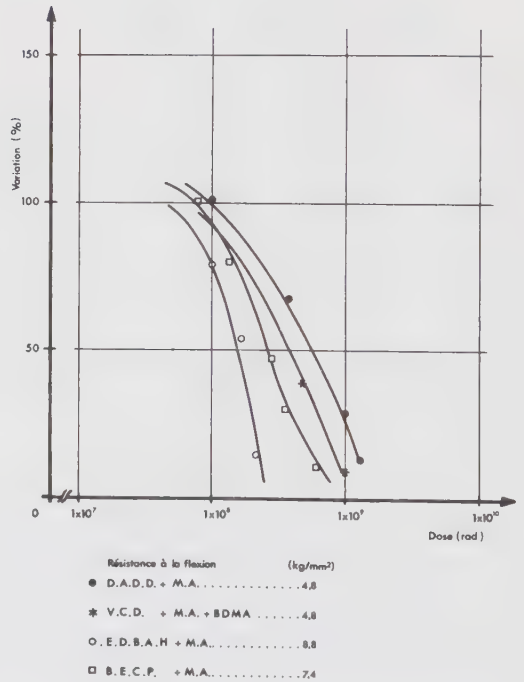
L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes en fonction de l'irradiation

FIG. 5.1



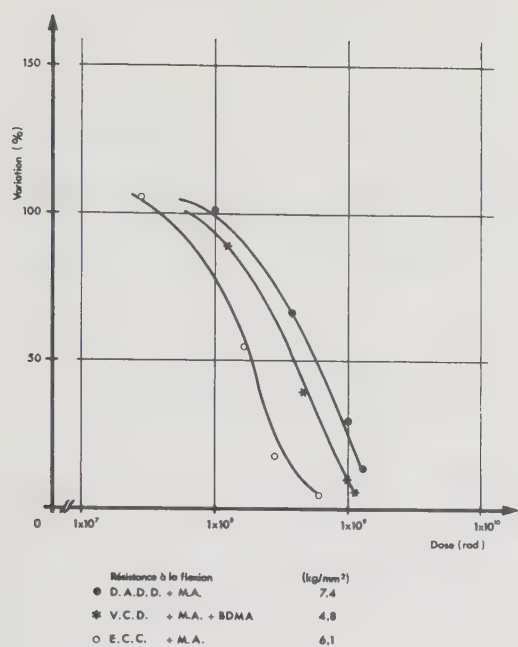
L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes en fonction de l'irradiation

FIG. 5.3



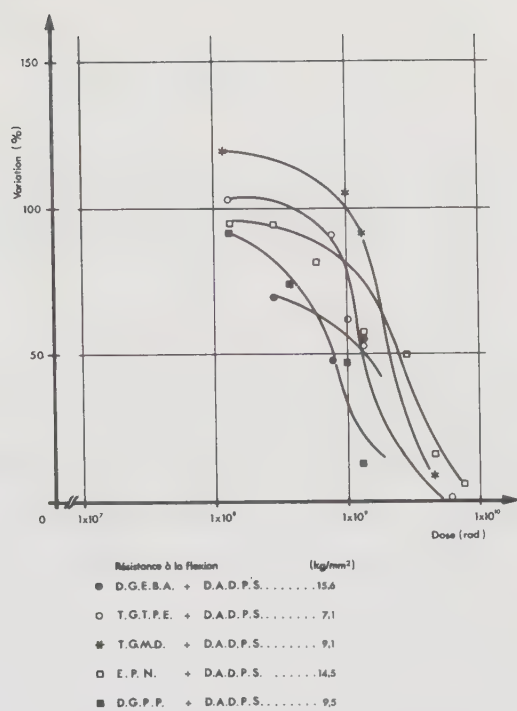
L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes aliphatiques en fonction de l'irradiation

FIG. 5.4



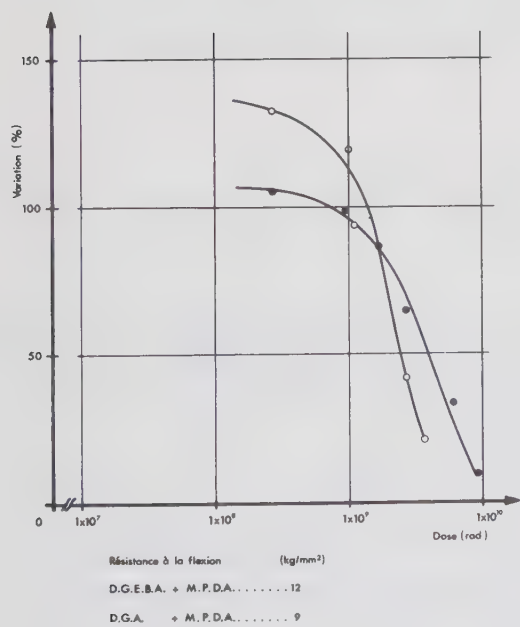
L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes cycloaliphatiques en fonction de l'irradiation

FIG. 5.5



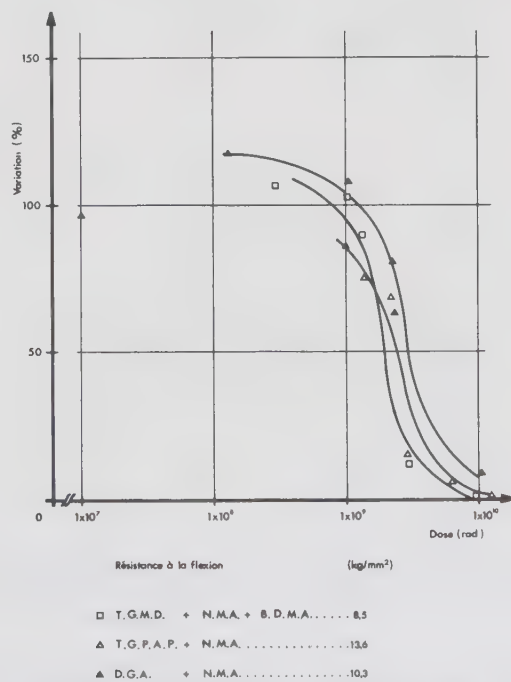
L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes en fonction de l'irradiation

FIG. 5.6



L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes en fonction de l'irradiation.

FIG. 5.7

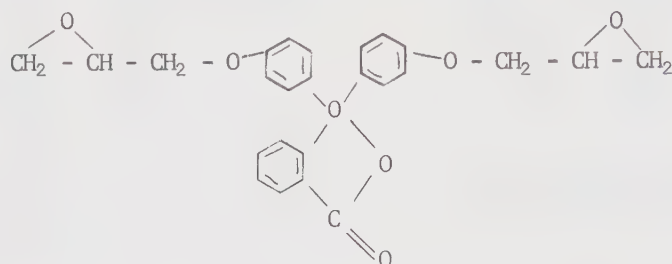


L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes en fonction de l'irradiation

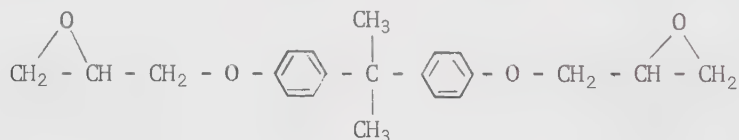
FIG. 5.8

la rupture se produira dans la chaîne principale (dégradation), alors que dans les aromatiques c'est plutôt dans les groupes secondaires (réticulation).

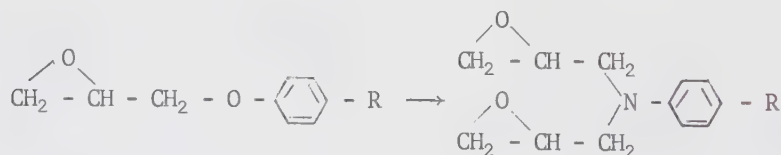
- ii) Les résines époxydes cycloaliphatiques sont plus résistantes que les aliphatiques linéaires (fig. 5.4). Ceci est vraisemblablement dû au fait que les cycloaliphatiques sont capables de former des structures époxydes très rigides. Il est probable qu'une rupture dans une résine cycloaliphatique est suivie d'une recombinaison de la liaison coupée. Le produit ne sera attaqué que par absorption d'une quantité d'énergie plus élevée.
- iii) Une grande concentration locale de groupes benzéniques risque d'occasionner des dérangements stériques dans la résine époxyde. Ces résines ne sont pas aussi résistantes qu'on pourrait s'y attendre (fig. 5.6).



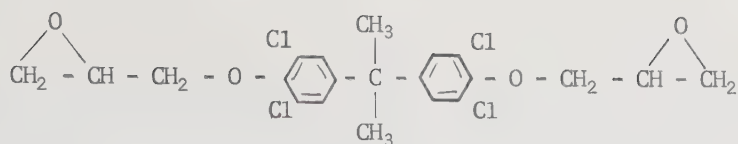
- iv) Les atomes de carbone quaternaire donnent toujours des points faibles à l'irradiation. Il sont facilement attaqués par les rayonnements. Le même phénomène a également été observé dans des études de la résistance thermique des polymères (figs. 5.3. - 5.6). (104).



- v) La présence des groupes éther dans les résines époxydes paraît constituer une faiblesse. Une bonne solution consiste à remplacer ces groupes par des amines ou à les supprimer complètement (figs. 5.1 - 5.7 - 5.8 et chapitre III.)



- vi) La présence du chlore dans l'anneau aromatique de la résine ne semble pas diminuer fortement sa résistance à l'irradiation, bien que l'atome chlore ait tendance à capturer des neutrons thermiques, en produisant des protons d'une énergie élevée (0,62 MeV). (Fig. 5.9).



vii) Les résines comportant des groupes basiques semblent plus résistantes que celles contenant des acides (fig. 5.10). Ceci pourrait être pour les raisons suivantes :

- a) Les résines époxydes durcies par des durcisseurs "type anhydride" contiennent dans leurs structures des groupes - C - O - dont on sait qu'elles sont sensibles aux radiations.
- b) Les groupes basiques présents dans les résines durcies par des amines peuvent réagir avec les ions hydrogènes, généralement formés par l'action des rayonnements sur les résines époxydes, et cette réaction pourrait empêcher les changements de structure.

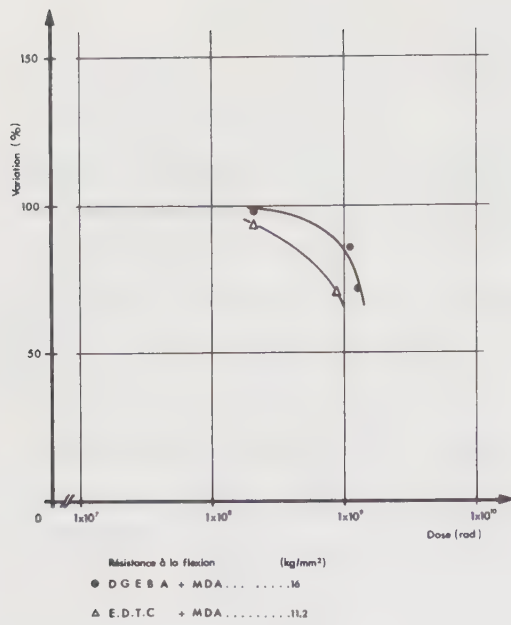
viii) Les résines possédant un grand nombre de groupes époxydes bien distribués dans leurs molécules donnent des produits plus radiorésistants que celles avec un faible nombre de groupes époxydes. Les premiers sont capables de former des structures plus denses et rigides. La densité de réticulation a été mesurée suivant la méthode HDT (105). On doit noter que les résines ayant une valeur élevée en HDT sont aussi très radiorésistantes (tableau 5.1). En outre, un équivalent époxyde inférieur à 200 est une condition pour une bonne radiorésistance des résines aromatiques.

TABLEAU 5.1

| Composition de la résine | Equivalent époxyde | HDT °C | Résistance à l'irradiation<br>Valeur de seuil (rad) |
|--------------------------|--------------------|--------|-----------------------------------------------------|
| DGEBA + MDA              | 180                | > 150  | > 1.10 <sup>9</sup>                                 |
| DGEBA + DBP + TETA       | 400                | ~ 60   | ~ 10 <sup>7</sup>                                   |
| EPN + MDA                | 180                | > 200  | > 2.10 <sup>9</sup>                                 |

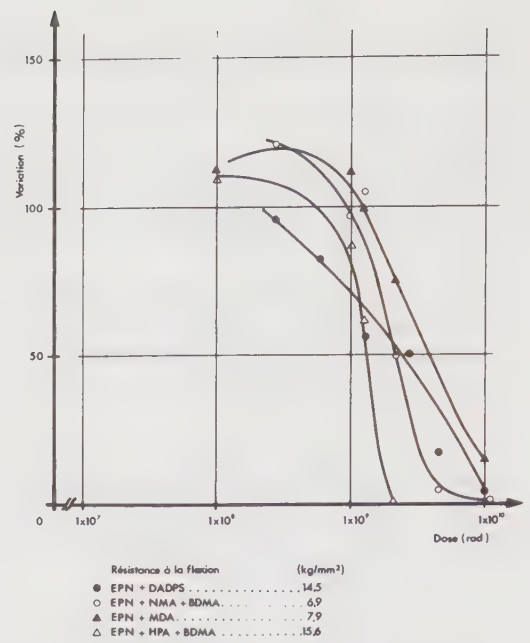
## 5.2. Composition chimique

Tous les éléments composant les résines époxydes jouent leur rôle dans la détermination de la résistance à l'irradiation. Parcourons-les, point par point :



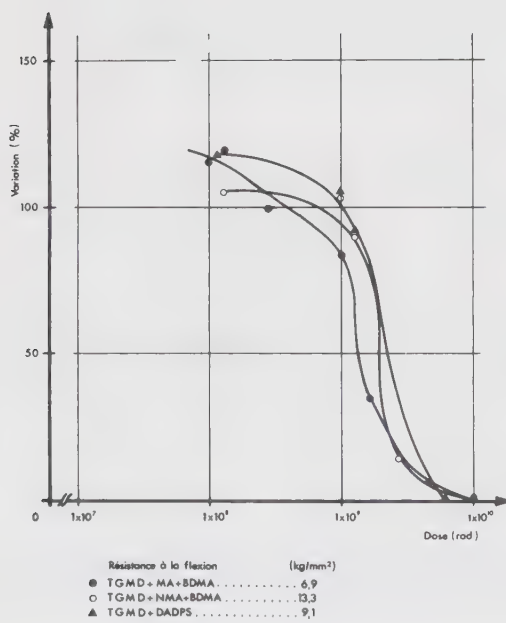
L'effet d'un durcisseur donné sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation

FIG. 5.9



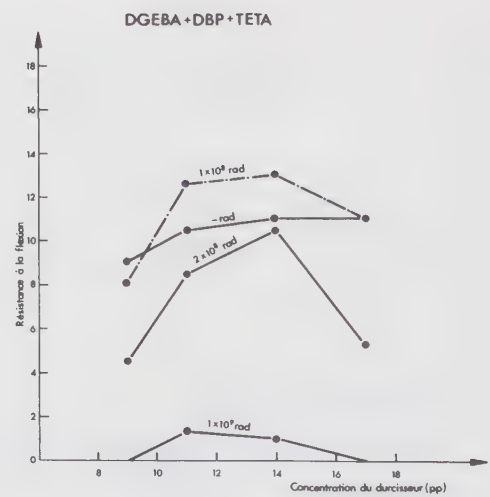
L'effet de différents durcisseurs sur la résistance des résines époxydes expérimentales à l'irradiation

FIG. 5.10



L'effet de différents durcisseurs sur la résistance des résines époxydes expérimentales à l'irradiation

FIG. 5.11



L'effet de différentes concentrations du durcisseur sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation

FIG. 5.12

### 5.2.1. Résines

Les figs. 5.3 - 5.6 - 5.7 et 5.8 démontrent l'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes aromatiques en fonction de l'irradiation, tandis que les figs. 5.1 - 5.4 - 5.5 donnent l'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes aliphatiques. On peut constater que presque toutes les compositions aromatiques sont radiorésistantes jusqu'à  $1.10^9$  rad. La composition DGA + MPDA possède encore 10% de ses propriétés mécaniques initiales à  $1.10^{10}$  rad. Par contre, la plupart des résines aliphatiques commencent à se détériorer à  $2.10^8$  rad.

### 5.2.2. Durcisseurs

L'effet des différents durcisseurs sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation est donné dans la fig. 5.2. pour les résines classiques et dans les figs. 5.10 et 5.11 pour les résines expérimentales.

On voit de nouveau que les amines aromatiques donnent les compositions les plus radiorésistantes. D'après les figs. 5.12 - 5.13 on observe que la concentration du durcisseur employé est importante. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une concentration égale à la valeur stoechiométrique.

### 5.2.3. Charges

Les résines chargées peuvent être divisées en deux catégories: celles chargées à poudre, et celles qui sont stratifiées.

#### 5.2.3.1. Résines chargées à poudre

Les résines remplies avec des charges minérales sont en général plus radiorésistantes que les non-chargées, mais ces dernières sont à leur tour plus résistantes que celles chargées avec des charges organiques (papier etc). (fig. 5.14)<sup>(102)</sup>. La résistance augmente avec l'importance de la charge (fig. 5.15). La grosseur des grains joue aussi un rôle: les plus gros semblent les plus radiorésistants (fig. 5.16). Enfin, le choix du durcisseur n'est pas influencé par la présence d'une charge (fig. 5.17).

#### 5.2.3.2. Les résines stratifiées en tissu de verre ou silice.

Elles sont très radiorésistantes (fig. 5.18). Tous les systèmes étudiés ont encore une résistance de plus de  $20 \text{ kg/mm}^2$  à  $5.10^9$  rad (figs. 5.19 - 5.20). D'après ces dernières figures on observera que les résines stratifiées en tissu de silice sont encore plus radiorésistantes que celles renforcées avec du tissu de verre. L'explication peut être trouvée dans le fait que le verre contient quelques pourcent d'oxyde de bore où l'élément bore a une section efficace de capture énorme ( $\sigma_0 = 755$  barns) pour les neutrons thermiques. L'énergie emmagasinée par suite de ce processus dans le tissu de verre peut atteindre 30% de l'énergie totale reçue pour les radiations faites dans la position 1 du réacteur ASTRA. La réaction de capture s'écrit comme suit:

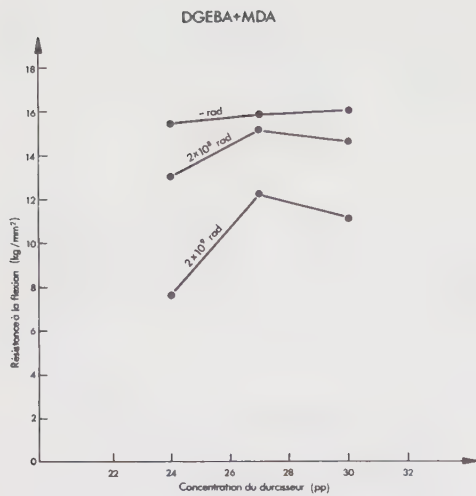


FIG. 5.13

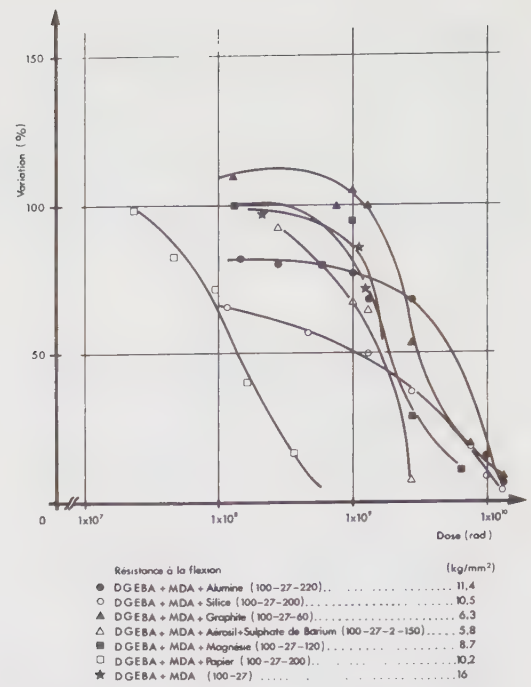


FIG. 5.14

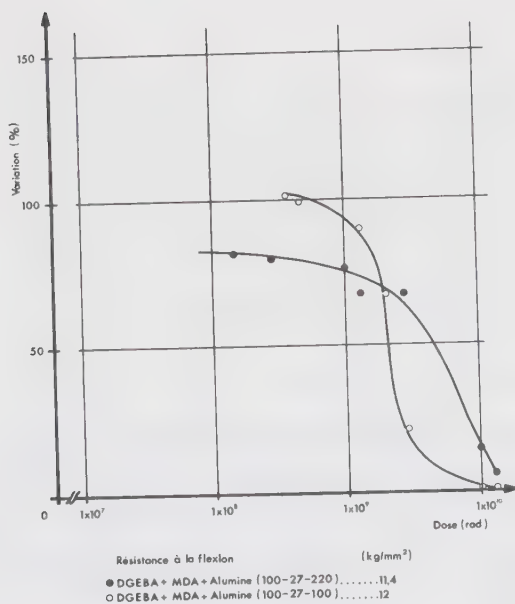


FIG. 5.15

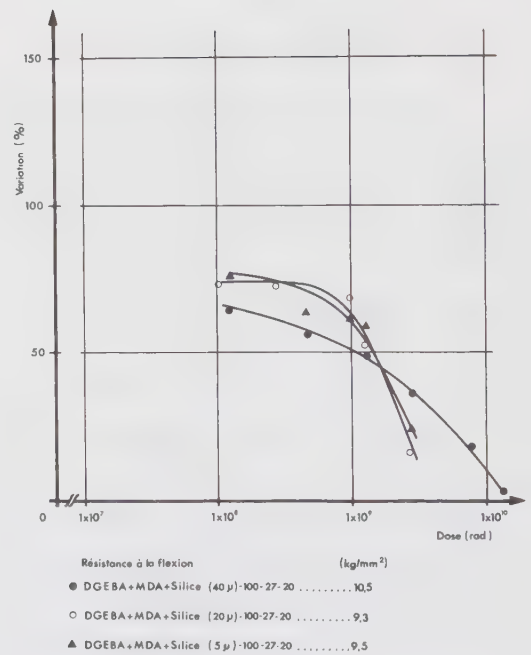
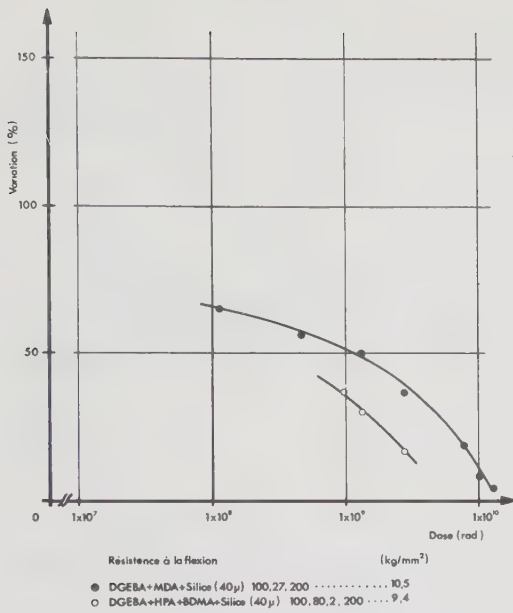
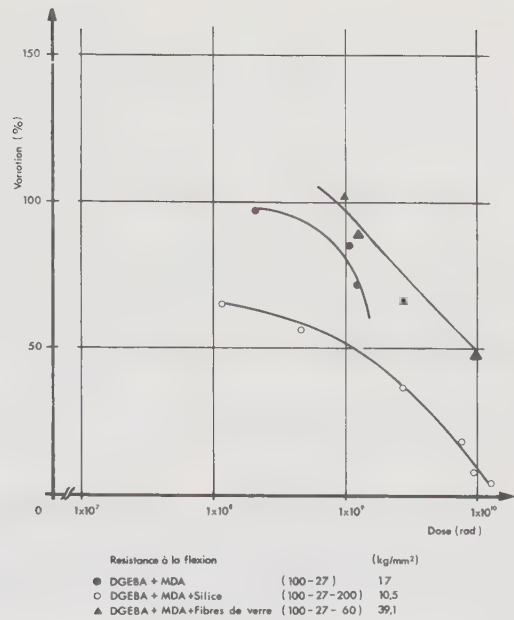


FIG. 5.16



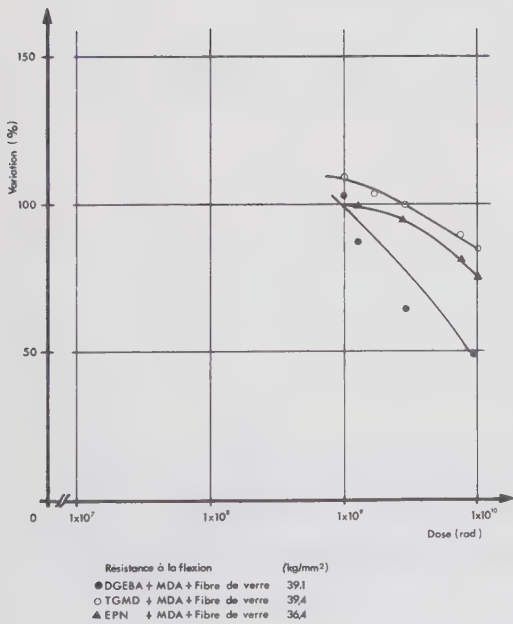
L'effet de différents durcisseurs sur la résistance à l'irradiation des résines époxydes chargées

FIG. 5.17



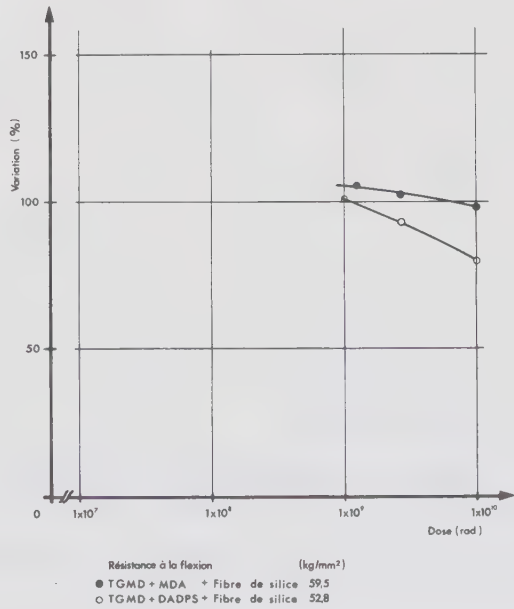
L'effet de différentes charges sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation

FIG. 5.18



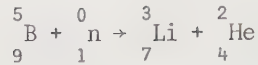
L'effet d'un durcisseur donné sur différents types de résines époxydes stratifiées en fonction de la dose absorbée

FIG. 5.19



L'effet de différents durcisseurs sur la résistance à l'irradiation des résines époxydes stratifiées

FIG. 5.20



La particule  $\alpha$  produite a un trajet si bref dans la matière qu'on peut estimer que la totalité de son énergie E, libérée par la réaction, est absorbée dans l'échantillon irradié, causant ainsi des dégâts supplémentaires dans les résines stratifiées en tissu de verre.

La quantité d'énergie déposée, par irradiation, dans les stratifiés du fait de la présence du bore dans le verre, peut s'évaluer comme suit: les stratifiés contiennent en moyenne 50% de leur poids en verre, verre qui contient à son tour un maximum de 8% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

La teneur en bore est :

$$\begin{aligned} &= 0,50 \times 0,08 \times \frac{21,64}{69,64} \quad \text{g/g de stratifié} \\ &= 0,0124 \times \frac{6,025 \times 10^{13}}{10,82} \quad \text{atomes de B naturel/par g de stratifié} \\ &= 6,9 \times 10^{20} \quad \text{atomes de B naturel/par g de stratifié.} \end{aligned}$$

Avec un flux de réacteur de  $5 \times 10^{10}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.s, le nombre de neutrons capturés par seconde sera :

$$= 6,9 \times 10^{20} \times 5.10^{10} \times 755.10^{-24} = 2,6 \times 10^{10} \quad \text{neutrons capturés par s.}$$

Chaque réaction de capture émet une particule  $\alpha$  d'une énergie de 2,57 MeV.

L'énergie déposée est donc de :

$$\begin{aligned} &= 2,6 \times 10^{10} \times 2,57 \times 10^6 \times 1,6 \times 10^{-12} \times 10^{-2} \quad \text{rad/s} \\ &\approx 1 \times 10^3 \quad \text{rad/s ou } 3.6 \times 10^6 \quad \text{rad/h.} \end{aligned}$$

#### 5.2.3.3. Hypothèses sur le rôle des charges.

##### 1. Effet de dilution

Une résine chargée peut être considérée comme une résine diluée avec des produits minéraux (alumine, silice, etc.) ou avec des produits organiques (papier, coton, etc.). Dans une telle résine, seulement une fraction de l'énergie sera absorbée par la résine même et le restant par la charge.

Les charges minérales étant plus radiorésistantes que les résines, les résines contenant des minéraux seront plus radiorésistantes que les résines pures. L'inverse est vrai des résines chargées de papier, coton, etc.

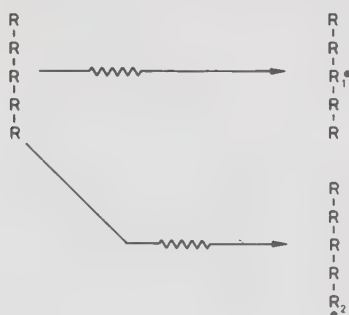
## 2. Fixation des radicaux libres

Les effets de l'irradiation sont souvent le résultat de réactions secondaires, par exemple, un radical formé dans le système réagit avec une autre molécule en causant les changements observés.

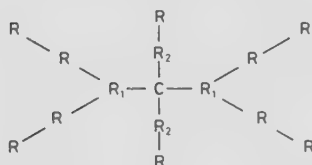
La charge peut alors servir à capter des radicaux et empêcher ainsi les réactions secondaires. Dans ce cas, une liaison entre les radicaux de la résine et les radicaux à la surface de la charge doit se faire. Pour le noir de carbone, cette hypothèse est valable, parce que les résines époxydes contenant du graphite possèdent une concentration très importante de radicaux avant irradiation <sup>(102)</sup>. En outre, il a été possible de mettre en évidence par voie chimique <sup>(106)</sup> et par la technique de résonance paramagnétique électronique <sup>(107)</sup>, le caractère radicalaire du noir de carbone.

Le mécanisme de la réaction entre les chaînes organiques et le noir de carbone peut être décrit comme suit :

### Réaction de détérioration



### Réaction de réparation



$R_1$  et  $R_2$  = radicaux

$R$  = groupes aromatiques

$C$  = noir de carbone

On voit par cette structure que chaque particule de noir de carbone est capable de réticuler différentes chaînes radicalaires. Cette structure possède ainsi un caractère rigide et une scission dans une des chaînes liées n'est pas critique, puisque sa résistance est encore conditionnée par les liaisons de différentes autres chaînes. (108).

#### 5.2.4. Produits auxiliaires

L'emploi de produits auxiliaires (accélérateur, diluant, flexibilisateur etc.) pendant le durcissement des résines époxydes donne des produits moins résistants à l'irradiation. Ces produits sont souvent du type aliphatique, d'où la moindre résistance (figs. 5.21 - 5.22 - 5.23).

### 5.3. Conditions d'irradiation

#### 5.3.1. Atmosphère

La nature du milieu n'exerce pratiquement aucune influence sur les mécanismes de détérioration des résines époxydes irradiées. L'irradiation d'une résine époxyde dans un gaz inerte tel que l'hélium ou l'azote ou dans l'atmosphère normale ne paraît entraîner aucune différence physique par rapport à l'irradiation sous vide. Il est à noter que l'étude a été faite sur des échantillons de 6 mm d'épaisseur et que le taux d'irradiation était d'environ  $10^7$  rad/h. Des observations analogues sur les propriétés mécaniques du polyéthylène ont été faites en France par Chapiro (109).

Les propriétés mécaniques sont un peu plus marquées pour des résines fortement irradiées dans l'eau (max. 30% plus de détérioration à  $2.10^9$  rad). L'eau diffusée dans l'éprouvette, physiquement dégradée, peut se transformer en hydrogène et oxygène pendant l'irradiation (110). Ces gaz libérés entraînent dans la substance des tensions internes qui sont les causes des différences observées dans les propriétés mécaniques.

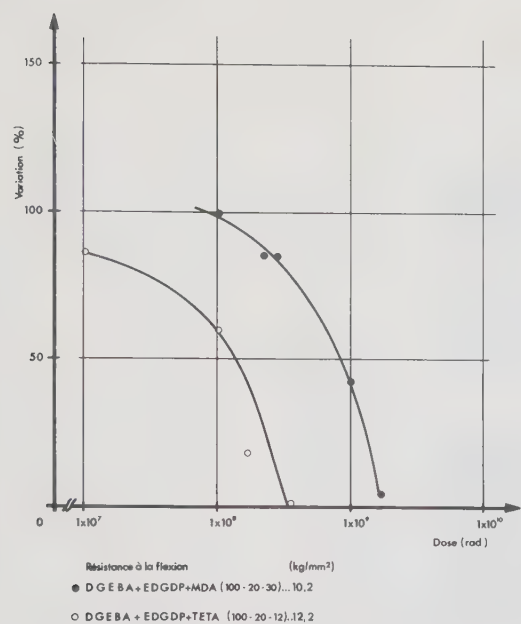
#### 5.3.2. Température

Il est bien connu que la température accélère tous les processus chimiques et en particulier les phénomènes d'oxydation et de radio-oxydation (111). On s'attend donc à ce que la température accélère la détérioration des matériaux irradiés, et c'est ce qui est observé dans les résines époxydes. La fig. 5.24 montre que les dégâts augmentent en fonction de la température d'irradiation. Sous irradiation à la température ambiante, de petites différences ont été notées en dessous de 80°C. Des différences très importantes ont été enregistrées à partir de 120°C.

La photo 5.1 montrent l'aspect physique des résines époxydes irradiées à 120°C.

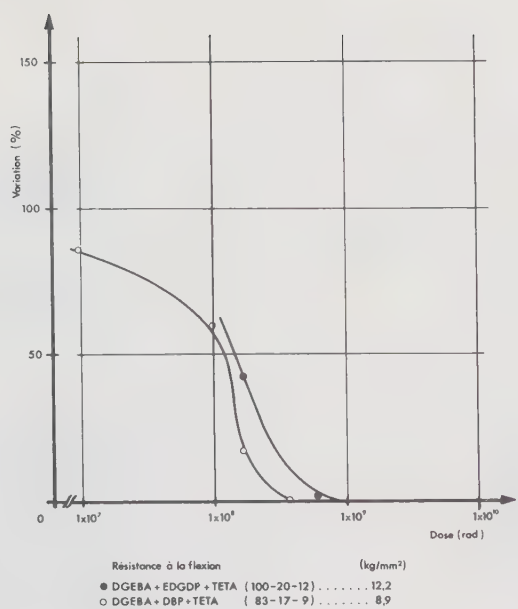
#### 5.3.3. Influence de la nature et de la vitesse d'irradiation

Des essais similaires effectués avec un réacteur nucléaire (neutrons + rayons gamma) et des éléments combustibles usés (rayons gamma) ont montré que les différentes radiations



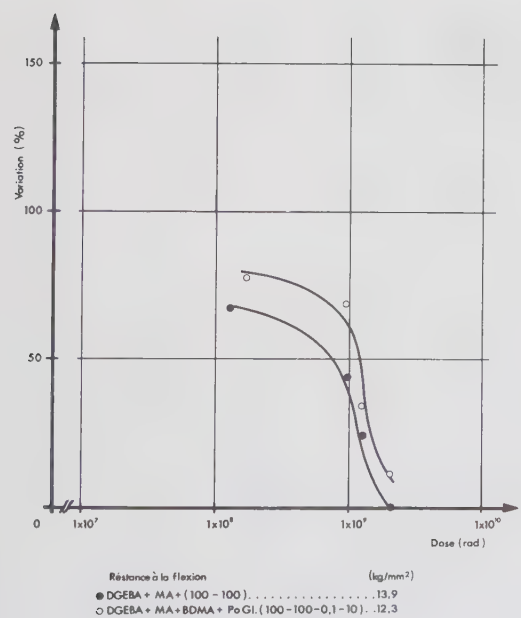
L'effet de différents durcisseurs sur la résistance à l'irradiation des résines époxydes diluées.

FIG. 5.21



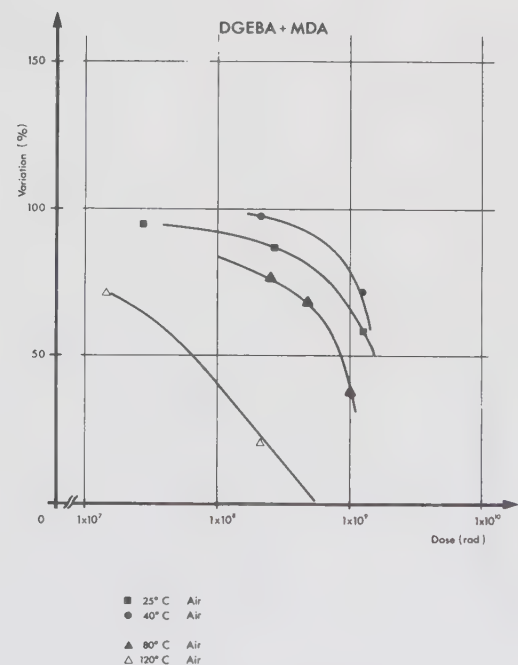
L'effet de différents diluants sur la résistance d'une résine époxyde à l'irradiation

FIG. 5.22



L'effet d'un accélérateur et d'un flexibilisateur sur la résistance d'une résine époxyde à l'irradiation

FIG. 5.23



L'effet de la température sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation

FIG. 5.24

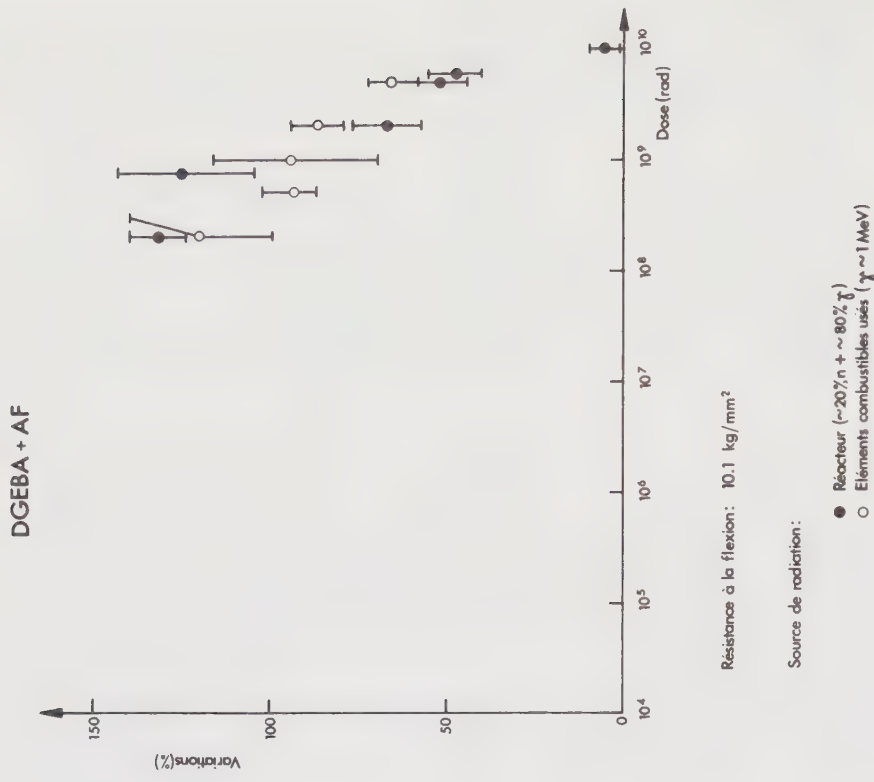


FIG. 5.26

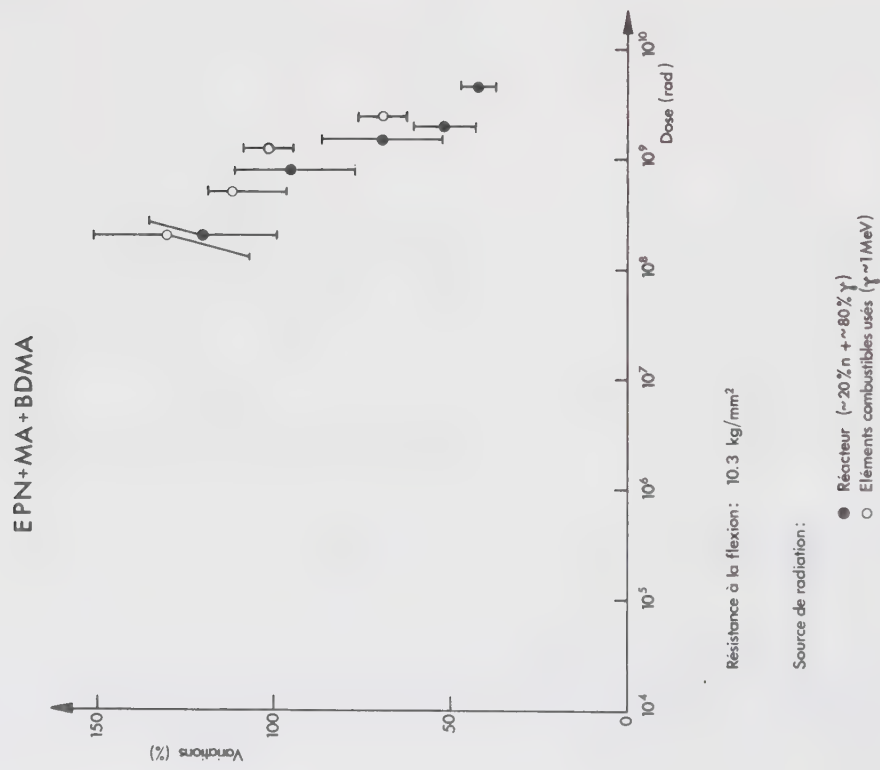
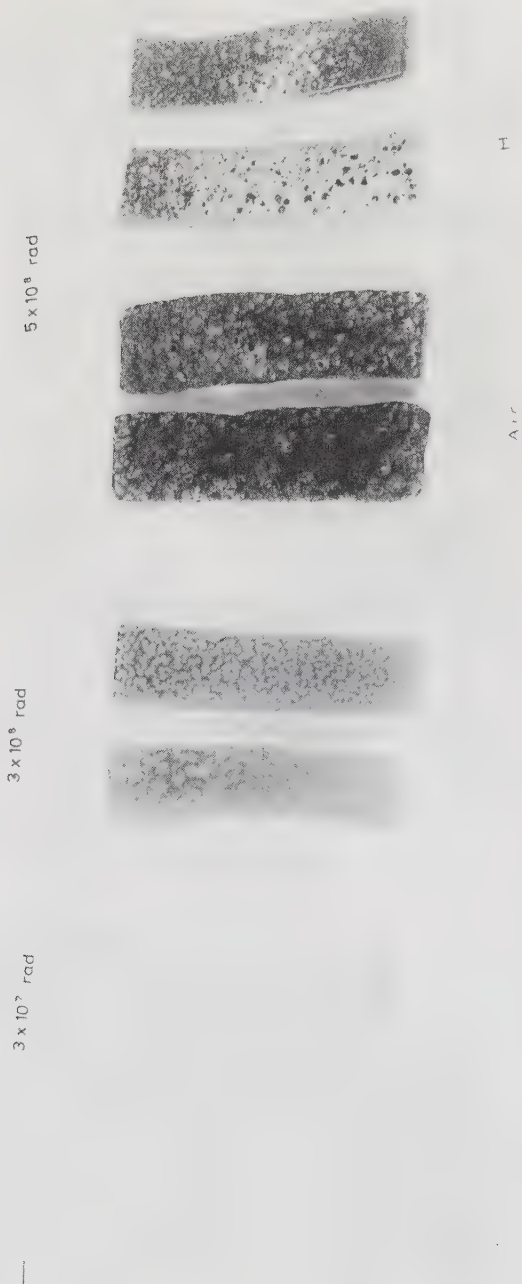


FIG. 5.25

L'effet du champ nucléaire sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation

L'effet du champ nucléaire sur la résistance des résines époxydes à l'irradiation

DGEBA + MDA - 120° C.



Photographie 5.1

utilisées, ainsi que la vitesse d'irradiation, donnaient, pour des énergies absorbées identiques, des effets semblables (figs. 5.25 - 5.26).

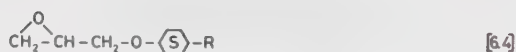
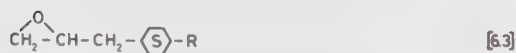
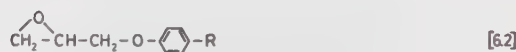
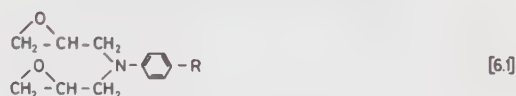
## 6. CONCLUSIONS

La stabilité des résines époxydes sous irradiation dépend principalement de leur structure moléculaire et de la force des liaisons chimiques. Cet effet résulte du fait que l'énergie du rayonnement est absorbée et décroît dans l'ensemble d'un volume donné.

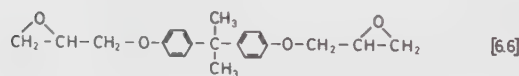
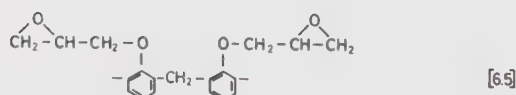
Cette étude a permis de ranger, selon l'ordre décroissant de leur radiorésistance, les structures époxydes comme suit:

### 6.1. Résines époxydes

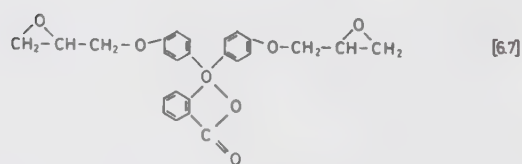
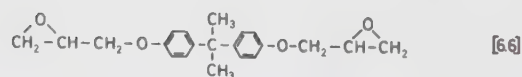
#### 6.1.1



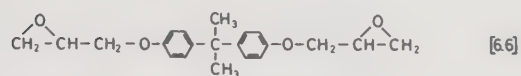
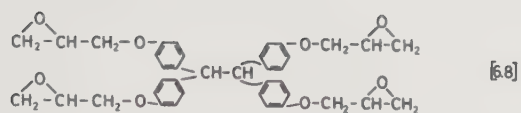
#### 6.1.2



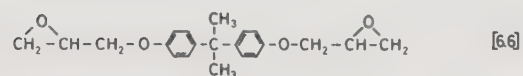
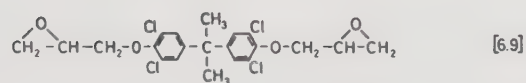
#### 6.1.3



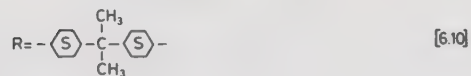
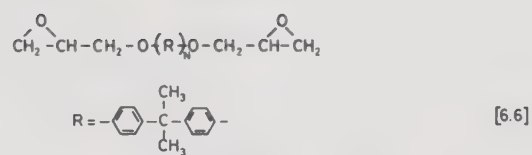
6.1.4



6.1.5

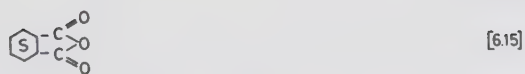
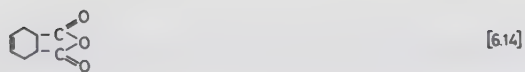
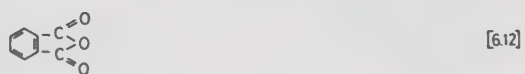


6.1.6

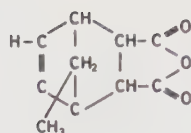


6.2 DURCISSEURS

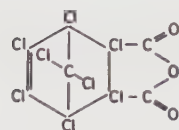
6.2.1



### 6.2.2

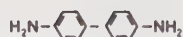


[6.13]



[6.16]

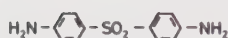
### 6.2.3



[6.17]

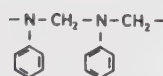


[6.18]

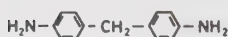


[6.19]

### 6.2.4



[6.20]



[6.18]

## 6.3.

Il y a des compositions qui commencent à se détériorer entre  $10^7$  et  $10^8$  rad et il y en a d'autres qui sont aussi radiorésistantes que les céramiques. La résistance à l'irradiation peut varier d'un facteur de 100.

Les résines du type "amine glycidique" et "novolaque" mélangées avec un durcisseur aromatique montrent une grande amélioration des qualités de résistance aux radiations, par comparaison avec les autres systèmes. La résine novolaque renforcée par des fibres de silice et durcie avec le MDA est approuvée comme la composition organique la plus radio-résistante.

En général, les durcisseurs de la série aromatique montrent une supériorité sur les durcisseurs non aromatiques.

## 6.4.

Suivant les résultats obtenus, il semble qu'un durcissement complet par voie chimique ne puisse pas être atteint car une post-polymérisation due à l'irradiation a souvent été constatée.

Pour les applications dans le domaine nucléaire, cette post-polymérisation ne peut qu'être bonne, parce qu'elle augmente en même temps toutes les caractéristiques physiques de ces résines pendant ce processus.

6.5.

Les résines époxydes qui durcissent à froid sont généralement beaucoup moins résistantes à l'irradiation que celles durcies à température élevée.

6.6.

Les propriétés électriques des résines époxydes irradiées ne sont que peu affectées par l'irradiation nucléaire, alors que les propriétés mécaniques présentent déjà des alterations graves. En général, on peut dire que l'altération des propriétés électriques dans un champ nucléaire est due à la diminution de la résistance mécanique. Le même résultat a été constaté pour d'autres polymères <sup>(112) (113)</sup>.

6.7.

L'irradiation des résines époxydes s'accompagne de la formation de produits gazeux. D'après le tableau 6.1, on observe que la quantité de produits gazeux libérés est faible par comparaison avec d'autres polymères.

TABLEAU 6.1.

| Résine                              | Valeur G                       |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| EPN + DADPS                         | $1 \times 10^{-2}$             |
| TGMD + DADPS                        | $1,5 \times 10^{-2}$           |
| DGEBA + DADPS                       | $3 \times 10^{-2}$             |
| DGEBA/B + A.P.                      | $6 \times 10^{-2}$             |
| DGEBA + DBP + TETA                  | $1 \times 10^{-1}$             |
| Polystyrène                         | $8 \times 10^{-2}$ (114) (115) |
| Polyamide (nylon)                   | 1,1 (114) (115)                |
| Polyéthylène                        | 3,1 (114) (115)                |
| Polyméthyl méthacrylate (plexiglas) | 1,5 (114) (115)                |
| Caoutchouc naturel                  | $3 \times 10^{-1}$ (114) (115) |

On peut en déduire que les compositions les plus radiorésistantes libèrent la quantité de gaz la plus faible.

6.9.

On est tenté de rapprocher la résistance des résines époxydes à l'irradiation et leur résistance à la température. Les échantillons irradiés sont dégradés physiquement

avec des résultats analogues à ceux du vieillissement à la chaleur: changement de couleur, fissures, soufflures, etc. En outre, on a constaté que les résines ayant une haute résistance à la température sont aussi très radiorésistantes.

L'exposition d'un spécimen dans un champ nucléaire de haute énergie peut être considérée à priori comme équivalent à son exposition dans toute autre ambiance entraînant une absorption d'énergie. La radioexposition est dans un certain sens analogue à une pyrolyse à basse température.

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord je voudrais remercier le Prof. K. Johnsen, Directeur des Anneaux de Stockage (ISR), et le Dr. L. Resegotti, Chef du Groupe Aimants des ISR, de leur autorisation de publier ce rapport et des encouragements qu'ils m'ont prodigués.

J'exprime ma profonde reconnaissance aux Professeurs G. Baumann et J. Levisalles de l'Université de Nancy, au Prof. P. Cuer et au Dr. A. Cardaillat de l'Université de Strasbourg, ainsi qu'au Prof. B. Vittoz de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette recherche.

Toute ma gratitude est également due au Prof. M. d'Hont de l'Université de Louvain, qui l'a dirigée et commentée, en particulier pour le chapitre 3; au Dr. A. Rossillon du Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble, ainsi qu'aux Ingénieurs A. Burtscher et J. Casta du Réacteur Astra en Autriche, qui ont procédé à l'irradiation d'une grande partie des échantillons et ont largement contribué au chapitre 1; enfin au Dr. J.P. Genthon du Centre d'Etudes nucléaires de Saclay, au Dr. P. Mas du Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble, et aux Ing. J.H.B. Madsen et G. Pluym du CERN, qui ont bien voulu faire la critique de ce même chapitre.

La collaboration étroite qu'il m'a été permis d'établir avec la CIBA, Bâle, a été vivement appréciée, et j'aimerais exprimer mes remerciements aux Drs. S. Eldin, W. Hofmann et U. Niklaus pour leurs observations sur la partie chimique de ce rapport.

Je remercie les services de traduction et de reproduction du CERN pour les soins qu'ils ont apportés à la présentation de ce document, et je remercie enfin Mlle J. Ducros pour avoir bien voulu vérifier le manuscrit et Mlle E. Kaiser pour le soin très particulier qu'elle a apporté à la dactylographie de ce travail.

## REFERENCES

1. R. Bolt et J. Carroll, Radiation effects on organic materials, Academic Press, N.Y. (1963), p. 2.
2. J.G. Burr et W.M. Garrison, The effect of radiation on the physical properties of plastics. A E C D 2078 (1948).
3. M. H. Van de Voorde et G. Pluym, Engineering Handbook, A guide to the use of plastics, Organisation Européenne pour la Recherche nucléaire, CERN-MPS/Int. CO 66-25 (1966).
4. International Commission on Radiological Units, 1953, Brit. J. Radiol. 27, 243 (1954).
5. M. H. Van de Voorde, Effects of radiation on materials and components Academic Training Course, CERN 69 - 12, (1969).
6. A Burtscher et H. Sorantin, Bestrahlungsmöglichkeiten und Herstellung von Radionukliden in Reaktorzentrum Seibersdorf, Österreichische Chemiker Zeitung 66 (1), 7 (1965).
7. A. Burtscher, Centre du réacteur nucléaire Seibersdorf, communication privée.
8. Reactor Handbook, Vol. III, Part B : Shielding (Inter-science publisher Co. Sec. ed., 1962), p. 24.
9. Research Reactors, Selected reference material on atomic energy (Mc Graw Hill Book Co., 1955) p. 112.
10. J. Neubauer, Temperaturmessung in einer Kunststoffprobe während der Bestrahlung auf pos. 11. Astra Reaktor Rex 67 (1969).
11. Y. Droulers et C. Meunier, Physique des rayonnements issus d'un réacteur à eau légère, C.E.A. - R. 2.536 (1964).
12. Y. Droulers, Centre d'études nucléaires de Grenoble, communication privée.
13. American Society for Testing Materials, 1968 Book of ASTM Standards, Part 29 : Electrical insulating materials, Absorbed gamma radiation dose in the Fricke dosimeter D 1.671 - 63, p. 724.
14. J. Casta, Messung der Dosisleistung in Kunststoffen in der Bestrahlungsposition 11 des Astra-Reaktors mit isothermen Kalorimeter. Astra Reaktor Rex 73 (1969).

15. American Physical Society, N.Y. Reviews of Modern Physics, 30, no. 2 (1958).
16. J. Marion and F. Young, Nuclear Reaction Analysis, North Holland Publ. Co. Amsterdam, (1968) , p. 11.
17. J. Kircher and R. Bowman, Effects of Radiation on materials and components, Reinhold Publishing Co., N.Y., (1964), p. 18.
18. A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers (Pergamon Press, N.Y., (1960), p. 25.
19. H. Joe et al., Radiation Safety technician training course, (Argonne National Laboratory ANL - 7291 (1967), p. 46.
20. B. Seelmann et al., Chart of the Nuclides (Gersbach and Sohn Verlag, München, 1963).
21. D. Hughes et R. Schwartz, Neutron cross-sections (Brookhaven National Laboratory, BNL 325, Sec. Ed. 1958), p. 119.
22. E. Proksch et H. Bildstein, Kalorimetrische Dosisleistungsmessungen im Core des Astra-Reaktors, Atomkernenergie 9, (11/12), 1964 , p. 431.
23. E. Proksch, Reaktorzentrum Seibersdorf, Communication privée.
24. P. Mas, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Communication privée.
25. P. Millies et al., Energie calorifique d'origine nucléaire dégagée dans les matériaux non fissiles (C.E.A. 2172, 1962).
26. Y. Droulers, Influence du spectre des neutrons sur l'énergie des liquides organiques, Neutron Dosimetry, IAEA, Vienne 1963 .
27. D. Hughes et R. Schwartz, Neutron cross-sections, Brookhaven National Laboratory, BNL 325, Sec. Ed. 1958 , p. 4.
28. G. Hine et G. Brownell, Radiation Dosimetry, Academic Press Inc., N.Y., 1956 , p. 23.
29. J. Casta et J. Neubauer, Messung der  $\gamma$ -Dosisleistung in der Bestrahlungsposition Ebene 1 des Astra-Reaktors, Astra Reaktor Rex 71 (1969).
30. R. Beaugé, Dosimétrie des neutrons, Neutron Dosimetry, Vol. II, IAEA, Vienne 1963 . p. 3.

31. W. Zyp, Review of activation methods for the determination of fast neutron spectra, Reactor centrum Nederland, RCN - 37, 1965 .
32. American Society for Testing Materials, 1968 Book of ASTM standards, Part 29 : Electrical insulating materials, Measurement of integrated neutron fluxes with threshold foils, D 2.365 - 65T, p. 1093.
33. J. Perdyon, L'analyse par activation, Masson et Cie, Paris, 1967 , p.6.
34. R. Heath, Scintillation spectrometry, Gamma-ray spectrum catalogue; Phillips Petroleum Company, IDAHO FALLS, 1964 Vol. I, IDO 16.880.
35. J. Casta et H. Lejeune, Messung des schnellen Neutronenflusses in den Bestrahlungspositionen Eckpos. 11 und Ebene 1 des Astra-Reaktors, Astra Reaktor Rex 72 (1969).
36. D. Hughes, Pile neutron research, Addison-Wesley Publ. Co., Cambridge, Mass., 1953 , p. 93.
37. V. Verbinski et al., Measurements and calculations of the spectral and spatial details of the fast neutron flux in water shields - Nucl. Sc. Eng. 27, 283 (1967).
38. J.P. Genthon, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Communication privée.
39. De Trey Frères, Brevet EP 518.057 (1938).
40. C. Harper, Giessharze in der elektronischen Technik, Carl Hanser Verlag, München 1963, chapitre 3.
41. H. Lee et K. Neville, Handbook of epoxy resins - Mc Graw Hill Book Company, N.Y., 1967, chapitre 2.
42. M. Malinowski, Epoxides and their derivatives, Sivan Press, Jerusalem (1965) chapitre 2.
43. J. Harrod, Hydrogen bonding in amine-epoxide adducts, General Electric Res. Lab. Reprint 4.405 (1963).
44. W. Fisch et W. Hofmann, Chemischer Aufbau von gehärteten Epoxyharzen, Die Makro-molekulare Chemie, 44 8 (1961).
45. S. Leesky et G. Mohr, Handbook of reinforced plastic, Reinhold Publishing Company, N.Y. 1964, p. 194.

46. J. Schrade, Les résines époxydes, Dunod, Paris (1957) chapitre 5.
47. Lyons et Leiniger, Radiation Effects on Insulation, Wire and Cable, Insulation, 5, 191 (1959).
48. I. Aitken et K. Ralph, Some effects of radiation in cast epoxyde resin systems, Atomic Energy Research Establishment, Harwell AERE-R 3.085 (1960).
49. N. De Lollis, Flexural moduli and deflection temperatures of various epoxy formulations, Sandria Corp., Albuquerque, N. Mex., Document interne.
50. A. Hoerner et al. Heat distortion temperatures of epoxy resin-catalyst combinations, Modern Plastics, 9, 185 (1957).
51. H. Lee et K. Neville, Handbook of Epoxy resins, Mc Graw Hall Book Company, N.Y. (1967), chapitre 7-12.
52. P. Teliha, Effect of curing agent types and concentration on the mechanical and electrical properties of epoxy resins. The spring meeting of the Electrochemical Society, Indiana (1961).
53. S. Christie, The effect of resin parameters on the properties of cured epoxy resins - 20th annual reinforced plastic technical and management conference - Illinois (1965).
54. R. Bishop, The use of aniline-formaldehyde resins as curing agents for epoxide resins, J. Appl. Chem. 6, 256 (1956).
55. Documentation technique: CIBA (Suisse), Shell (Hollande), Bayer (Allemagne), Dr. Beck und Co. (Allemagne), Union Carbide (U.S.A.), Backelite (U.S.A.).
56. G. Epstein, Plastics Technology, 2, 739 (1956).
57. H. Weiss, Technical Bulletin 4-59-1.500 Natl. Aniline Div. Allied Chem. Corp. (1958).
58. Shell method series, Determination of Gebrauchdauer of epikote resins, 1431/57T (1963).
59. A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, N.Y. (1960).
60. E. Colichman et J. Strong, Effect of  $\gamma$  radiation on epoxy-plastics, Modern Plastics, 10 (1957).

61. R. Mixer et D. Parkinson, Nuclear radiation effects on structural plastics and adhesives, Stanford Research Institute, WADC - TR - 534 (1957).
62. I. Aitken et H. Wells, Reinforced plastics in Atomic Energy Installations, Second International Reinforced Plastics Symposium, London (1960).
63. R. Hadden et W. Spittle, The effects of proton and neutron irradiations on an epoxy resin vacuum chamber proposed for the Harwell 7 GeV proton synchrotron, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, A.E.R.E. A/R 2.690 (1959).
64. C. Chapman et al, The repair of the reinforced plastic vacuum envelope for Nimrod, Rutherford High Energy Laboratory, Harwell, N.I.R.L/R/61 (1964).
65. J. Langridge et al., Nuclear science and reinforced plastics materials, Rutherford High Energy Laboratory, Harwell, RPP/E 6 (1967).
66. R. Sheldon et G. Stapleton, The effect of high energy radiation on the mechanical properties of epoxy resin systems use for particle accelerator construction, Rutherford High Energy Laboratory, Harwell, RHEL/R 152 (1968).
67. G. Forster, Radiation damage studies on ZGS magnet insulation material, Argonne National Laboratory, Illinois, GAF 1-3 (1967).
68. H. Brechna, Effect of nuclear radiation on organic materials, specifically magnet insulation in high energy accelerators, Stanford Linear Accelerator Centre, Stanford, SLAC report no. 40 (1965).
69. I. Aitken et K. Ralph, Some effects of radiation in cast epoxyde resin systems, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, AERE-R 3085 (1960).
70. I. Aitken et al., Irradiation studies on anhydride cured epoxy resin, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, AERE-R 3.339 (1960).
71. R. Warfield et C. Kincaid, The effect of radiation on the electrical resistivity and bulk compressibility of polyepoxydes, U.S. Naval Ordnance Laboratory, White Oak, NOLTR 65-125 (1966).
72. M. Price et R. Sheldon, The influence of structure on the post-irradiation physical properties of epoxy resins, Rutherford High Energy Laboratory, Harwell, RHEL/R, 105, (1965).

73. L. Khimchenko et al., Effects of  $\gamma$  radiation on the structure of epoxy-resins and resin base metallic polymers, Ukr. Khim. Zhr 31, 1164 (1965).
74. R. Sorokin et K. Lyalyauhko, Effects of  $\gamma$  radiation on certain epoxy resins, Lakokrasochnye Mater, ikh Primenenie 2, 1 (1965).
75. A. Swallow, Radiation Chemistry of Organic Compounds, Pergamon Press, London, (1960), chap. 1.
76. R. Bolt et J. Carroll, Radiation effects on organic materials, Academic Press, N.Y. (1963), Chap. 3.
77. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric systems, Interscience, N.Y. (1962), chap. 2 et 3.
78. D. Fox et al., Physics and Chemistry of the organic solid state, Vol. II, Interscience Publishers, N.Y. (1965), chap. 9.
79. A. Findlay, Practical Physical Chemistry, Longmans, Green Co., N.Y. (1955), p. 70.
80. Iena Glasswerk, Mainz, Ubbelohde Viscometer, Drukschrift 2, 17 - 190 (1965).
81. H. Lee et K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw Hill Book Co., N.Y. (1967) p. 4.17 - 18.
82. G. Serboli, Infrarotspektren von Epoxydharzen, Kunststoffe - Plastics, 3/4, 13 (1966) p. 65.
83. A. Cupples et al., IR spectra of uncured epoxy resins, The Epoxylite Corp., Research Report 64-128 (1964).
84. K. Nakanishi, Infra-red absorption spectroscopy, Holden-Day Inc., Sans Francisco (1962).
85. H. Szymanski, Interpreted infra-red spectra, Vol. 1, Plenum Press, N.Y. (1964) p.26.
86. M. Flett, Characteristic frequencies of chemical groups in the infra-red., N.Y. (1963) p. 19, 35.
87. M. Malinovskii, Epoxides and their derivates, Sivan Press, Jerusalem (1965), Chap. 15.
88. M. Neiman et al., The thermal degradation of some epoxy resins, J. Polymer Sci. 56, 383 (1962).

89. L.H. Lee, Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins, Journ. polymer sci., part A, 3, 859 (1965).
90. I. Chkheidze et V. Voevodskii, Transactions of the Academy of Sciences of the USSR, 130, 1291 (1960).
91. H. Lee et K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw Hill Book Co., (1965) p. 6. 37.
92. L. Wall et R. Florin, Effect of structure on the thermal decomposition of polymers, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 60. no. 5 (1965), p.451.
93. N. Grassie, Chemistry of high polymer degradation processes, Butterworths Scientific Publications (1956).
94. R. Bolt et J. Carroll, Radiation effects on organic materials, Academic Press, Inc., N.Y. (1963), p. 239.
95. M. Van de Voorde and G. Pluym, Engineering Handbook, part I, Radiation resistance of plastics, CERN-MPS, 25-66 (1966).
96. I. Aitken and K. Ralph, Some effects of radiation in cast epoxide resin systems, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, AERE-R3005 (1960), p. 5.
97. C. Artandi, Plastics dosimetry, Nucleonics 17, 10 (1959) p. 62.
98. A. Charlesby, Atomic radiation and polymers, Pergamon Press, N.Y. (1960) p. 340.
99. L. Chadderton, Radiation damage in crystals, John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1965), p.8.
100. I. Morton, Electron spin resonance spectra of radiation damaged inorganic crystals, ASTM Symposium on the effects of High Energy Radiation on Inorganic substances, Seattle, Washington (1965).
101. P. Servoz-Gavin, Centre d'études nucléaires de Grenoble (France) - communication privée.
102. M.H. Van de Voorde, rapport en préparation.

103. A. Charlesby, Atomic radiation and polymers, Pergamon Press, N.Y. (1960) p. 19.
104. L. Wall et R. Florin, Effect of structure on the thermal decomposition of polymers, Journal of Research of the Nat. Bur. of standards, 60, 5, (1958), p. 541.
105. American Society for Testing Materials, 1961 book of ASTM standards, part 9, Plastics, ASTM D 648 - 56, Deflection temperature of plastics under load, Philadelphia (1961), p. 521.
106. G. Riess et J. Donnet, Le caractère radicalaire des noirs de carbone, Colloques Nationaux du Centre National de la recherche scientifique, No. 24, Physico-Chimie du noir de carbone, Mulhouse (1968), p. 61.
107. J. Spackman, Electron spin resonance of mobile charge carriers in carbon black, Colloques Nationaux du Centre National de la Recherche scientifique, No. 24, Physico-Chimie du noir de carbone, Mulhouse (1968), p. 51.
108. J. Morris, Modification and improvement of polymeric materials by exposure to ionising radiation, Thèse, The Royal Military College, Shrivenham (England) 1967.
109. A. Chapiro, J. Chim, phys. 52, 245 (1955).
110. M.H. Van de Voorde, Radiolysis of water, CERN, MPS/CO 66-22 (1966).
111. R. Coelko et P. Belloc, L'action des radiations de haute énergie sur les isolants. Bulletin d'informations scientifiques et techniques du commissariat à l'énergie atomique, No. 105 (1966), p. 8.
112. J. Fowler, X-ray induced conductivity in insulating materials, Proc. Soc. (London), A 236 - 1207 (1956) p. 464.
113. J. Pigg et al., The effect of reactor irradiation on electrical insulation, Trans. Am. Inst. Elec. Engrs., Part I, 74 (1), (1955), p. 717.
114. I. Petrov et V. Karpov, Investigation of gas evolution from the action of nuclear radiation on polymers, Proceedings of the first all-union conference on radiation chemistry (1967) - English translation-consultants Bureau, N.Y. (1959).
115. C. Bopp et O. Sisman, Physical properties of irradiated plastics, USAEC Report ORNL-928, Oak Ridge National Laboratory (1951); Radiation stability of plastics and elastomers, USAEC report ORNL - 1373 (1953).









